

**Вестник Пермского
университета. Серия «Химия»**

Том 9 (2019)
Выпуск 1

Научный журнал
Основан в 2011 году
Выходит 4 раза в год

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

В журнале публикуются теоретические статьи и статьи, содержащие результаты оригинальных исследований по неорганической, органической, аналитической, физической химии, электрохимии, коррозии, химии природных и биологически активных соединений, а также рецензии на публикации по теме издания.

**Vestnik Permskogo
universiteta. Seriya «Khimiya»**

Tom 9 (2019)
Vypusk 1

Nauchnyy zhurnal
Osnovan v 2011 godu
Vykhodit 4 raza v god

Uchreditel': Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Permskiy gosudarstvennyy natsional'nyy issledovatel'skiy universitet»

V zhurnale publikuyutsya teoreticheskie stat'i i stat'i, sodержashchie rezul'taty original'nykh issledovaniy po neorganicheskoy, organicheskoy, analiticheskoy, fizicheskoy khimii, elektrokhimii, korroziologii, khimii prirodnykh i biologicheskii aktivnykh soedineniy, a takzhe retsenzii na publikatsii po teme izdaniya.

**Bulletin of Perm University.
CHEMISTRY**

Volume 9 (2019)
Issue 1

Scientific journal
Founded in 2011
Published 4 times a year

Founder: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Perm State National Research University"

The journal publishes theoretical articles and articles containing the results of original research on inorganic, organic, analytical, physical chemistry, electrochemistry, korroziology, chemistry of natural and biologically active compounds, reviews of publications on the subject of publication.

Главный редактор журнала:

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной безопасности

Пермского государственного национального исследовательского университета

© Редакционная коллегия, 2019

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свид. о регистрации ПИ № ФС77-66772 от 08 августа 2016 г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Ашихмина Тамара Яковлевна,

д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химии
Вятского государственного гуманитарного университета,
зав. лабораторией биомониторинга Института биологии
Коми НЦ УрО РАН, г. Киров;

Балакирев Владимир Федорович,

д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН,
глав. науч. сотр. лаборатории статики и кинетики
процессов института металлургии УрО РАН,
Заслуженный деятель науки и техники РФ,
Лауреат Государственной премии РФ,
г. Екатеринбург;

Бузулюков Виктор Иванович,

д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры
физической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Васин Виктор Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Мордовского государственного университета,
г. Саранск;

Введенский Александр Викторович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической
химии Воронежского государственного университета,
г. Воронеж;

Вигдорович Владимир Ильич,

д-р хим. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,
главный научный сотрудник лаборатории
организации хранения и защиты техники от коррозии Все-
российского НИИ использования техники

Данилов Вячеслав Петрович,

д-р хим. наук, профессор, главный научный сотрудник ла-
боратории синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН,
г. Москва;

Долганов Александр Викторович,

канд. хим. наук, зав. кафедрой общей и
неорганической химии Мордовского государственного уни-
верситета, г. Саранск;

Ильин Константин Кузьмич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей
и неорганической химии Саратовского государственного
университета, г. Саратов;

Ким Дмитрий Гыманович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Южно-Уральского государственного
университета, г. Челябинск;

Майстренко Валерий Николаевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии
Башкирского государственного университета, г. Уфа;

Решетников Сергей Максимович,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
фундаментальной и прикладной химии Удмуртского госу-
дарственного университета, г. Ижевск;

Сайкова Светлана Васильевна,

д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры физической
и неорганической химии Сибирского федерального
университета, г. Красноярск;

Стрельников Владимир Николаевич,

д-р техн. наук, профессор, директор института
технической химии УрО РАН, г. Пермь;

Улахович Николай Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
неорганической химии Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань.

Сафармамадов Сафармамад Муборашоевич,

д-р хим. наук, профессор кафедры
неорганической химии Таджикского национального уни-
верситета, г. Душанбе, Таджикистан.

EDITORIAL BOARD

Ashikhmina Tamara Yakovlevna,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Department of Chemistry, Vyatka State University of
Humanities, Head of the laboratory of biomonitoring
Institute of Biology of Komi Science Centre (Kirov, Russia);

Balakirev Vladimir Fedorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding Member of
the Russian Academy of Sciences, Adviser RAS
chief researcher, Laboratory of statics and kinetics of process, Insti-
tute of Metallurgy UB RAS, Honored Worker of Science and Tech-
nology of the Russian Federation, Laureate of the State Prize of the
Russian Federation, (Ekaterinburg, Russia);

Buzulukov Viktor Ivanovich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Physical
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vasin Viktor Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vvedenskiy Aleksandr Viktorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry,
Voronezh State University (Voronezh, Russia);

Vigdorovich Vladimir Il'ich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, chief scientific officer
Laboratory storage organization and protect equipment from
corrosion, All-Russian Research Institute of technology and the
use of petroleum products (Tambov, Russia);

Danilov Vyacheslav Petrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Chief Researcher, Laboratory synthesis of functional
materials, and mineral processing IGIC RAS
(Moscow, Russia);

Dolganov Aleksandr Viktorovich,

Candidate of Chemical Sciences,
Head of the Department of General and Inorganic
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Il'in Konstantin Kuz'mich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of General and Inorganic Chemistry,
Saratov State University (Saratov, Russia);

Kim Dmĭtriy Gymnanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
South Ural State University (Chelyabinsk, Russia);

Maystrenko Valeriy Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, professor,
Head of the Department of Analytical Chemistry,
Bashkir State University (Ufa, Russia);

Reshetnikov Sergey Maksimovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Fundamental and Applied Chemistry,
Udmurt State University (Izhevsk, Russia);

Saykova Svetlana Vasil'evna,

Doctor of Chemical Sciences, Docent,
Department of Physical and Inorganic Chemistry,
Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia);

Strel'nikov Vladimir Nikolaevich,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Director of the Institute of Technical Chemistry UB RAS (Perm,
Russia);

Ulakhovich Nikolay Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Kazan Federal University (Kazan, Russia);

Safarmamadov Safarmamad Muborashoevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Tajik National University (Dushanbe, Tajikistan);

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Дегтев Михаил Иванович,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь – главный редактор;

Кетов Александр Анатольевич,

д-р. техн. наук, профессор, профессор кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Котеков Виктор Петрович,

д-р. мед. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Кудряшова Ольга Станиславовна,

д-р. хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаборатории гетерогенных равновесий Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Мазунин Сергей Александрович,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Масливец Андрей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Машевская Ирина Владимировна,

д-р. хим. наук, профессор, декан химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Некрасов Денис Денисович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Рогожников Сергей Иванович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шейн Анатолий Борисович,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шкляев Юрий Владимирович,

д-р. хим. наук, профессор, лаборатория синтеза активных реагентов отдела органического синтеза УРО РАН, г. Пермь

Шуров Сергей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

EDITORIAL STAFF

Degtev Mikhail Ivanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Zubarev Mikhail Pavlovich,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm – Editor-in-Chief;

Ketov Alexandr Anatol'evich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University, Perm;

Kotegov Viktor Petrovich,

Doctor of Medical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Kudryashova Ol'ga Stanislavovna,

Doctor of Chemical Sciences, professor, Leading Researcher of laboratory of heterogeneous equilibria Natural Sciences Institute of Perm State University, Perm;

Mazunin Sergey Aleksandrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm;

Maslivets Andrey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm;

Mashevskaya Irina Vladimirovna,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of the Faculty of Chemistry, Perm State University, Perm;

Nekrasov Denis Denisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,

Candidate of Chemical Sciences, associate professor, Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shein Anatoliy Borisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shklyayev Yuriy Vladimirovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Laboratory synthesis of active reagents Department of Organic Synthesis, UB RAS (Perm, Russia);

Shurov Sergey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm.

СОДЕРЖАНИЕ

Р.Т. Ергалиев, В.С. Корзанов, М.П. Красновских Термическое поведение смесей на основе базальта	6
К.А. Алванян, Н.А. Медведева, Н.А. Драчева, П.С. Потураев, А.Д. Метляков Влияние внешних факторов на агрегативную устойчивость глинистых суспензий	14
С.А. Денисова, А.Е. Леснов Влияние катамина АБ на комплексообразование лантана и тулия с ксиленоловым оранжевым	28
Ю.Б. Ельчищева, М. С. Салтыкова, Л.Г. Чеканова Физико-химические свойства диацетилгидразинов неопентановой кислоты	39
А.В. Станкова, А.М. Елохов Концентрирование и определение ионов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонил-фенол – хлорид натрия в присутствии сульфаразена	50
П.А. Шалагинова, Ю.Б. Ельчищева, А.С. Максимов, П.Т. Павлов N-тридеcanoил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразин – как реагент для концентрирования ионов цветных металлов из аммиачных растворов	62
М.Н. Горбунова Влияние среды на сополимеризацию 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с кро- тоновой кислотой	75
Е.А. Никифорова¹, Н.Ф. Кириллов¹, Р.Р. Махмудов^{1,2}, Д.В. Байбародских¹ Синтез и аналгетическая активность 2-арил-3-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)-2- азаспиро[3.5]нонан-1-онов	82

CONTENTS

R.T. Ergaliyev, V.S. Korzanov, M.P. Krasnovskikh Thermal behavior of mixtures on the basis of basalt	6
K.A. Alvanian, N.A. Medvedeva, N.A. Dracheva, P.S. Poturaev, A.D. Metlyakov The influence of external factors on aggregate stability of clay suspensions	14
S.A. Denisova, A.E. Lesnov Effect of catamine AB on complex formation of lanthanum and thulium with xylenol orange	28
Y.B. Elchishcheva, M.S. Saltykova, L.G. Chekanova Physical and chemical properties of non-pentane acid diacyl hydrazines	39
A.V. Stankova, A.M. Elokhov Metal ions concentration and determination in the system water – oxyethylated nonilphenol – sodium chloride with sulfarsazene	50
P.A. Shalaginova, Y.B. Elchishcheva, A.S. Maximov, P.T. Pavlov N-tridecanoil-N'-(2-naphthyl sulfonyl) hydrazine - as a reagent for concentrating non-colored metal ions from ammonium solutions	62
M.N. Gorbunova Influence of medium on copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with crotonic acid	75
E. A. Nikiforova, N. F. Kirillov, R.R. Makhmudov, D.V. Baibarodskikh Synthesis and analgesic activity of 2-aryl-3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-2-azaspiro[3.5]nonan-1-one	82

УДК 666.6, 544.016.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-6-13

Р.Т. Ергалиев¹, В.С. Корзанов², М.П. Красновских²

¹ООО «МИП "Лаборатория базальтового стекла"», Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТА

Исследование термического поведения двухкомпонентных порошковых смесей базальта со стеклом, CaCO_3 , FeO , MnO_2 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с термогравиметрическим анализом. Термограммы регистрируют удаление из базальта химически связанной воды, его постепенное размягчение, а в случаях с CaCO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ аномально низкие температуры разложения карбонатов. В смесях, содержащих стекло и FeO , тепловых или термогравиметрических признаков реакций не обнаружено. На термограмме смеси с MnO_2 к характерному для базальта поведению добавляется термолиз диоксида марганца

Ключевые слова: базальт; дифференциальная сканирующая калориметрия; термогравиметрия

R.T. Ergaliyev¹, V.S. Korzanov², M.P. Krasnovskikh²

¹ LLC «MIP "Laboratory of basalt glass"», Perm, Russia

²Perm State University, Perm, Russia

THERMAL BEHAVIOR OF MIXTURES ON THE BASIS OF BASALT

The study of the thermal behavior of two-component powder mixtures of basalt with glass, CaCO_3 , FeO , MnO_2 and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ was carried out by differential scanning calorimetry combined with thermogravimetric analysis. Thermograms record removal of chemically bound water from basalt, its gradual softening, and in cases with CaCO_3 and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ abnormally low decomposition temperatures of carbonates. No thermal or thermogravimetric signs of reactions were found in the mixtures containing glass and FeO . Thermogram of the mixture with MnO_2 to the characteristic behavior of basalt is added thermolysis of manganese dioxide

Keywords: basalt; differential scanning calorimetry; thermogravimetry

Распространенность природных источников базальта и его ценные качества, такие как прочность, твердость, устойчивость к воздействию метеорологических условий, агрессивных сред, микроорганизмов и эстетичный вид обусловили значительное потребление изделий из этого минерала строительной отраслью. Из базальта производят теплозвукоизоляционные материалы, брусчатку и облицовочную плиту, наполнитель асфальта и бетона [1, 2]. Увеличивается потребление полученных из базальта нитей, волокон, тканей для производства композитных армирующих материалов и базальтопластиков [3,4], фильтрующих материалов и кислотоупорных порошков химической промышленностью.

В процессе переработки базальта возникают задачи, связанные с утилизацией отходов [1] и ухудшением качества продукта при изменении химического состава сырья. Одним из направлений комплексного решения указанных задач можно рассматривать комбинирование отходов производства изделий из базальта с добавками,

позволяющими получить материалы, обладающие полезными свойствами [4].

В качестве объектов исследования выбраны измельченный базальт Надеждинского месторождения (Пермский край) и его смеси с порошками бутылочного стекла, CaCO_3 , FeO , MnO_2 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Исходная базальтовая крошка размалывалась, полученный порошок просеивался через набор сит. Фракция с размером частиц менее 0,16 мм отбиралась для подготовки образцов, более крупные фракции подвергались повторному помолу.

Термическому исследованию подвергались базальт и его смеси с выбранными веществами в соотношении 75 : 25 мас.% соответственно. Смеси перетирались до однородного состояния. Одна часть смесей подвергалась термическому анализу, из другой готовились образцы для оценки происходящих при высоких температурах изменений.

Химические составы образцов базальта, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа, представлены в табл. 1.

Таблица

Химический состав образцов базальта, %

Оксид	Образец 1					Образец 2			
	Исходная проба (0-10 мм)	Измельченная проба (0-0,2 мм)	Фракции истертой пробы, мм			Измельченная проба (0-0,2 мм)	Фракции истертой пробы, мм		
			более 0,1	0,1-0,05	менее 0,05		более 0,1	0,1-0,05	менее 0,05
SiO_2	50,51	48,05	46,1	46,21	48,63	47,89	47,86	47,46	47,84
Al_2O_3	12,94	13,59	11,01	11,88	13,97	13,58	11,36	12,34	13,69
$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$	14,46	14,05	10,64	12,1	14,85	14,05	9,88	11,64	14,23
CaO	5,79	6,79	12,71	10,67	6,74	6,87	13,00	10,49	6,62
MgO	3,28	4,84	6,37	6,57	5,07	4,87	5,60	5,45	4,83
Na_2O	3,67	3,65	2,74	3,21	3,71	3,65	2,64	3,12	3,66
TiO_2	2,95	2,48	2,68	3,41	2,52	2,49	2,45	3,06	2,44
K_2O	1,74	1,88	1,1	1,32	1,97	1,88	1,13	1,37	1,92
MnO	0,18	0,24	0,23	0,23	0,24	0,23	0,27	0,25	0,24
P_2O_5	0,43	0,45	0,37	0,41	0,47	0,45	0,27	0,32	0,46
SO_3	0,23	0,46	0,92	0,19	0,44	0,45	0,99	0,40	0,43
ППП*	2,57	3,51	5,29	4,89	3,66	3,49	4,21	3,92	3,41
Сумма	98,75	99,99	100,16	101,09	102,27	99,9	99,66	99,82	99,77

*ППП – потери при прокаливании

Результаты термического анализа

Исследование проводилось на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1, производства NETZSCH в атмосфере

воздуха. При анализе газовых продуктов на масс-спектрометре QMS 303 CF Aeolos того же производителя. Обработку полученных результатов осуществляли на соответству-

ющем приборам программном обеспечении. Скорость нагревания исследуемых образцов составляла 20°/мин.

На термограмме базальта (рис. 1), выбранного в качестве основы исследуемых составов, при температуре около 570°С на кривой ДСК регистрируется слабый эндотермический эффект, совпадающий со снижением массы образца. Пик на дифференциальной термогравиметрической кривой показывает, что максимальная скорость убыли массы достигается при 566,6°С. Потеря массы связана с удалением химически связанной воды, что

подтверждается данными масс-спектрометрического анализа, регистрирующего пик на кривой ионного тока с $m/z=18$.

Дальнейшее монотонное убывание массы образца (ТГ-зависимость) и смещение кривой ДСК в эндотермическую область, заметно возрастающее выше 900°С, свидетельствует о постепенном размягчении базальта и переходе его в вязкотекучее состояние. Следует отметить, что нагревание базальта выше 700°С позволяет удалить большую часть связанной воды без расплавления основы.

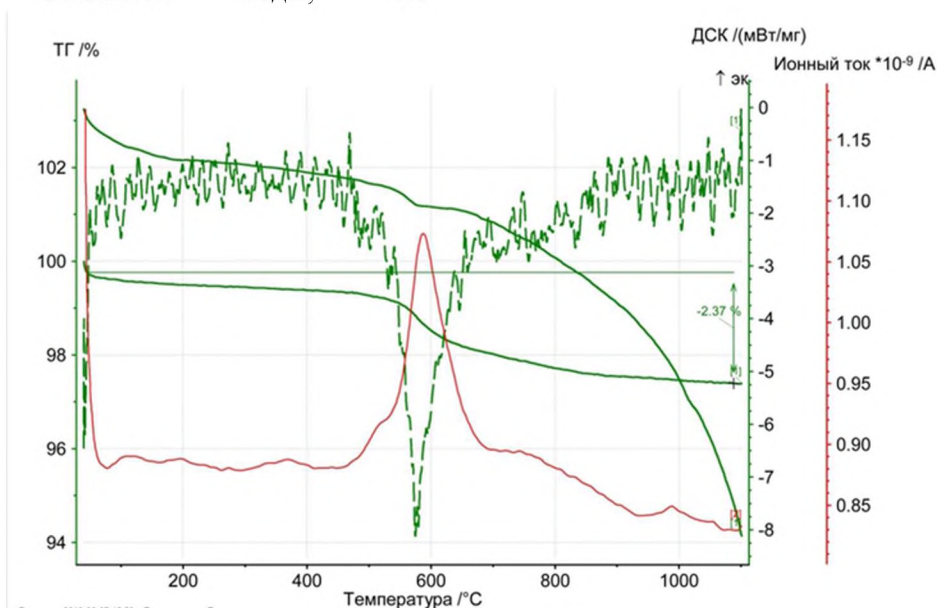


Рис. 1. Термограмма базальта

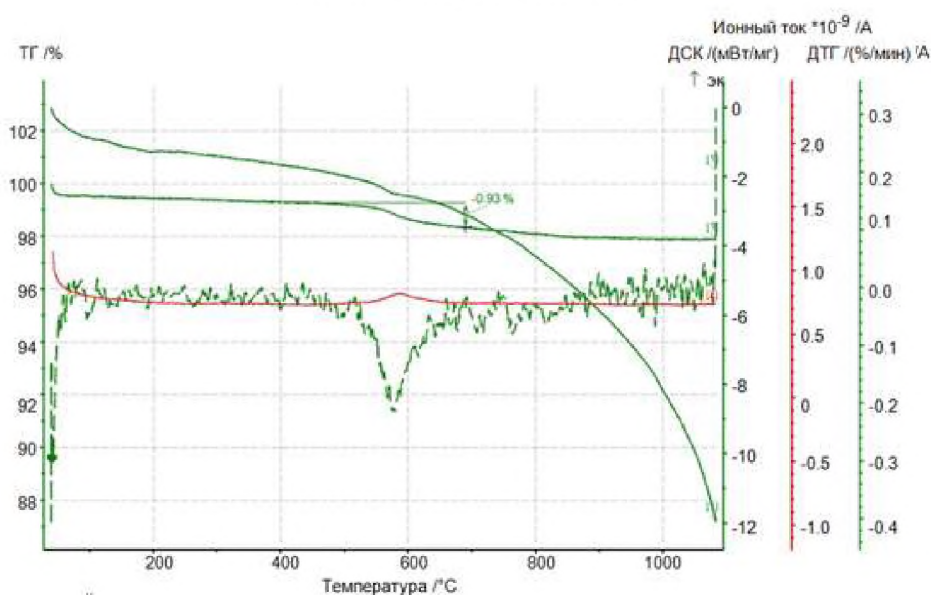
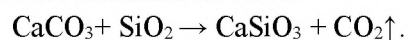


Рис. 2. Термограмма состава базальт-стекло

На термограмме смеси базальт–стекло (рис. 2) воспроизводятся термические характеристики базальта. Признаков химического взаимодействия нет.

На термограмме смеси базальт–CaCO₃ (рис. 3), кроме характерного для базальта выхода воды при температурах 570–640°C, регистрируется разложение карбоната кальция при аномально низких температурах 650–850°C [5], сопровождающееся эндотермическим эффектом и выделением, по данным

масс-спектрометрического исследования, углекислого газа ($m/z=44$). Низкая температура разложения карбоната кальция объясняется образованием силиката по схеме



Рассчитанная потеря массы за счет углекислого газа составляет 11 %, что согласуется с практической потерей массы 11,4 %.

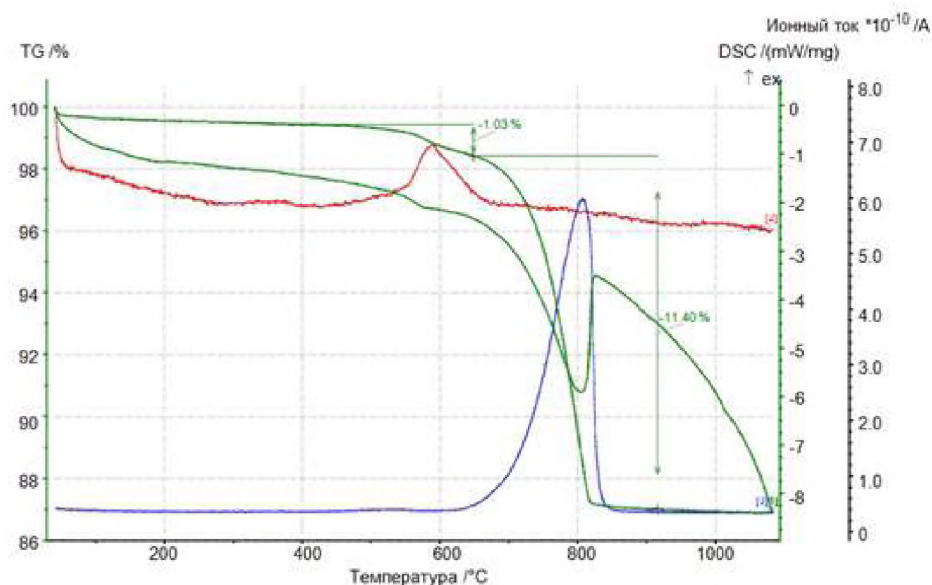


Рис. 3. Термограмма состава базальт–CaCO₃

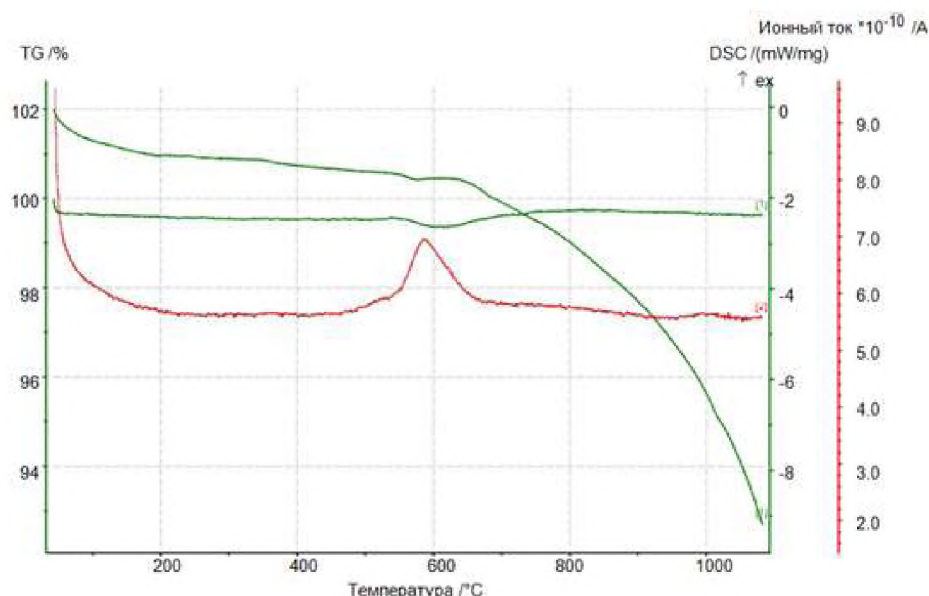
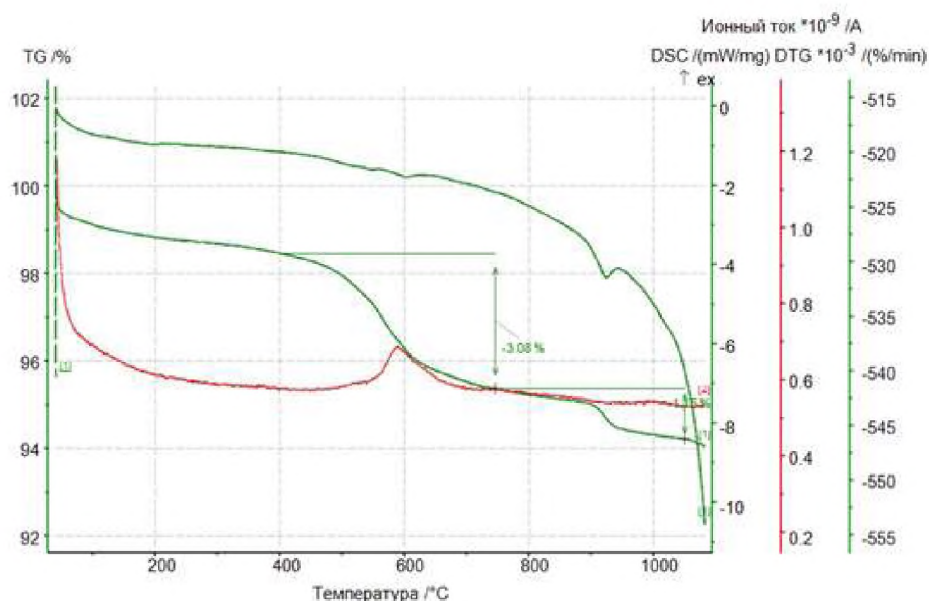


Рис. 4. Термограмма состава базальт–FeO

Термограмма смеси базальт–FeO (рис. 4) повторяет термограмму базальта, что указывает на отсутствие признаков

взаимодействия между компонентами и каких-либо превращений самого оксида железа.

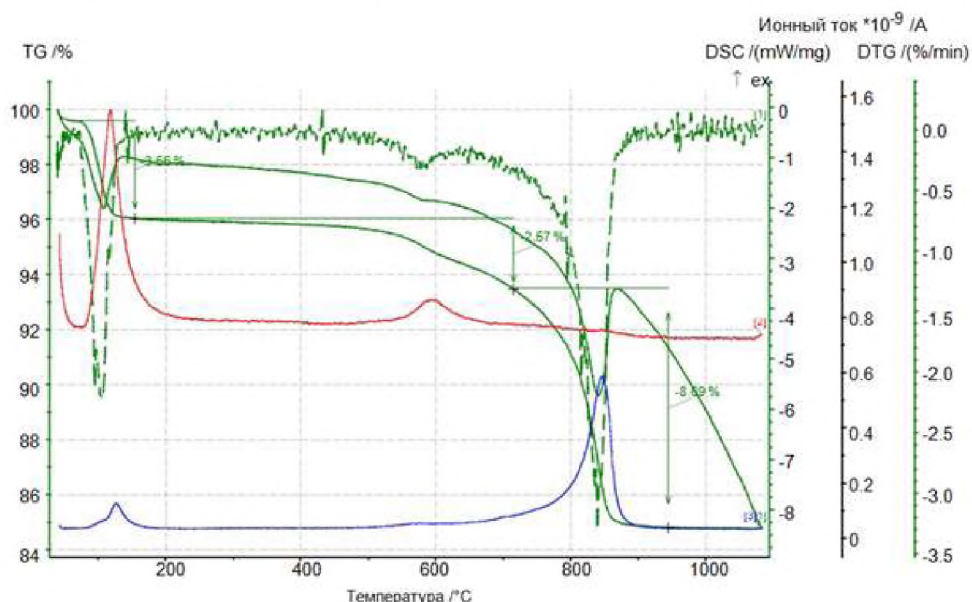
Рис. 5. Термограмма базальт–MnO₂

Термограмма смеси базальт–MnO₂ (рис. 5) показывает, что на эффекты, характерные для базальта, накладывается последовательное разложение диоксида марганца, о чем свидетельствует большая убыль массы, чем у базальта в интервале 400–750°C (см. рис. 1) и наличие второй ступени на ТГ-кривой, дополняющееся эндотермическим эффектом при достижении 900°C. Исходя из литератур

ных данных [5], согласующихся с проведенными исследованиями [6], на первой стадии, параллельно с термолизом базальта, диоксид марганца разлагается до оксида марганца (III) по схеме



На второй – выше 900°C разлагается уже оксид марганца (III):

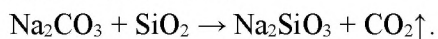
Рис. 6. Термограмма смеси базальт–Na₂CO₃·10H₂O

При термическом воздействии на смесь базальт–Na₂CO₃·10H₂O (рис. 6) до 150°C происходит удаление кристаллизационной воды карбоната натрия. После воспроизведения термических эффектов,

характерных для базальта, происходит разложение самого карбоната натрия в интервале 750–880°C с регистрацией выделения углекислого газа и значительного эндотермического эффекта, после чего

наблюдается участок стабилизации массы, при резком снижении кривой ДСК, что указывает на образование силиката и его расплавление.

Низкое значение температуры разложения карбоната натрия относительно справочных данных [5], как и в случае с карбонатом кальция, свидетельствует о его взаимодействии с диоксидом кремния в составе базальта по схеме



Появление силиката натрия ускоряет процесс перехода базальта в жидкое состояние.

Образцы базальта и его смесей после термического воздействия

Подготовка образцов заключалась в увлажнении порошков базальта и его смесей, доведенных перетиранием до однородного состояния, формовании цилиндров и дальнейшем их высушивании при комнатной температуре в течение суток.

Подготовленные для спекания образцы помещались в муфельную печь, нагревались в течение 1,5 часа до 1100°C, выдерживались при этой температуре 20 мин и оставались в печи до полного остывания.

После термического воздействия визуально оценивали произошедшие изменения и состояние образцов.

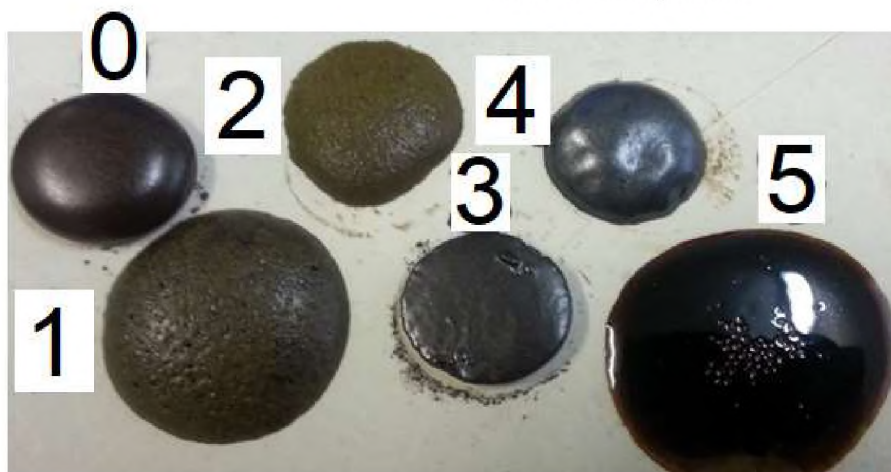


Рис. 7. Образцы базальта (0) и его смесей со стеклом (1), CaCO_3 (2), FeO (3), MnO_2 (4) и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5) после термического воздействия

В результате термического воздействия на образцы обнаружено (рис. 7):

Образец 0 (базальт) – происходит расплавление; вспенивания и растекания не наблюдается, свойства образца свидетельствуют о возможности использования данного базальта для изготовления литых изделий;

Образец 1 (базальт–стекло) – наблюдается сильное вспенивание, растекание, что позволяет использовать состав при производстве вспененных силикатных материалов;

Образец 2 (базальт– CaCO_3) – происходит вспенивание и растекание, но в меньшей степени, чем у предыдущего состава;

Образец 3 (базальт– FeO) – спекается, сохраняя форму, растекания не происходит, пригоден для получения неплавленного флюса;

Образец 4 (базальт– MnO_2) –растплавляется без растекания, может быть использован при производстве плавного флюса с легирующим компонентом [6, 7, 8];

Образец 5 (базальт– $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) – незначительное вспенивание и растекание подтверждает синтез силиката натрия, образующего с базальтом стекло, которое можно использовать в процессе производства непрерывного волокна [9].

Выводы

Исследование термического поведения смесей на основе базальта позволили прийти к выводам:

- 1) базальт Надеждинского месторождения пригоден для производства литых изделий;

2) смеси базальта со стеклом и карбонатом кальция являются перспективным сырьем для производства вспененных материалов, устойчивых к воздействию влаги, агрессивных сред и микроорганизмов;

3) смеси базальта с оксидами железа и марганца могут быть использованы при производстве флюсов для сваривания стальных изделий;

4) смесь базальта с карбонатом натрия при прокаливании образует легкоплавкое стекло, что позволяет использовать подобные составы в производстве волокнистых и тканых материалов.

Библиографический список

1. Аблесимов Н.Е., Земцов А.Н. Релаксационные эффекты в неравновесных конденсированных системах. Базальты: от извержения до волокна. М.: ИТиГ ДВО РАН, 2010. 400 с.
2. Гуцин А.И., Романовская М.А., Стафеев А.Н., Талицкий А.Г. Практическое руководство по общей геологии: учеб. пособие. М.: Академия, 2007. С.70-84.
3. Татаринцева О.С. Физико-химические и технологические основы переработки минерального сырья в базальтоволокнистые материалы различного назначения. Диссертация доктора технических наук: 05.02.01 Место защиты: ГОУВПО "Алтайский государственный технический университет". Барнаул, 2005. 245 с.
4. Татаринцева О.С. Зимин Д.Е., Ходакова Н.Н., Исследование влияния агрессивных сред на прочностные характеристики волокон в зависимости от их химического состава: сб. докл. III Всерос. конф. молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии», Томск, изд-во Института оптики и атмосферы СО РАН, 2006. С. 345–348.
5. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. С. 89, 137.
6. Ергалиев Р.Т., Корзанов В.С., Красновских М.П., Лущиков А.А. Исследование термолита ацетата, оксалата, формиата и диоксида марганца // Вестник Пермского университета. Серия Химия. Т. 7, вып. 2, 2017. С. 152–158.
7. Корзанов В.С., Лущиков А.А. Получение сварочного флюса на основе базальтовых порошков // Современные аспекты химии:

материалы IV молодежной школы-конференции ПГНИУ, Пермь, 2017. С. 82–83.

8. ГОСТ Р 52222-2004 Флюсы сварочные плавные для автоматической сварки. Технические условия (с поправкой).
9. Демешкин А.Г., Шваб А.А. Экспериментальное исследование механических свойств непрерывного базальтового волокна применительно к производству композитных материалов // Вести Самарского государственного технического университета. Серия физико-математические науки. 2011. № 3(24). С. 185–188.

References

1. Ablesimov N.E., Zemtsov A.N. (2010), Relaksatsionnye efekty v neravnovesnykh kondensirovannykh sistemakh. Bazalty: ot izverzheniya do volokna [Relaxation effects in nonequilibrium condensed systems. Basalts from the eruption to the fiber]. Moscow, Itig Feb RAS. 400 p. (In Russ.).
2. Guschin A.I., Romanovskaya M.A., Stafeyev A.N., Talitskiy A.G. (2007) Prakticheskoe rukovodstvo po obschey geologii. Uchebnoe posobie. [A Practical guide to General Geology. Textbook]. M.: Academ. pp. 70-84. (In Russ.).
3. Tatarintseva O.S. (2005), Phisiko-khimicheskie i tekhnologicheskie osnovy pererabotki mineralnogo syr'ya v basaltovoloknistye materialy razlichnogo naznacheniya [Physico-chemical and technological bases of processing of mineral raw materials into basalt fiber materials for various purposes] Dissertation of doctor of technical Sciences: 05.02.01 place of defense: "Altai state technical University". Barnaul. 245 p.
4. Tatarintseva O. S., Zimin D. E., Khodakova N. N. (2006), Issledovanie vliyanija agressivnykh sred na prochnostnye kharakteristiki volokon v zavisimosti ot ikh khimicheskogo sostava [A study of the influence of corrosive media on the strength characteristics of the fibres depending on their chemical composition]. Sb. Dokl. III vseros. Conf. young scientists "Fundamental problems of new technologies in the 3rd Millennium", Tomsk, Institute of optics and atmosphere, SB RAS, pp. 345-348.
5. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. (2006), Inorganic substances Constants: reference book. M.: Drofa, P. 89, 137.
6. Ergaliyev T.R., Korsanov V.S., Krasnovskikh, M.P., Lushchikov A.A. (2017), Issledovanie

- termoliza atsetata, oksalata, formiata i dioksida margantsa [Study of the thermolysis of acetate, oxalate, formate and manganese dioxide] Vestnik of Perm University. Series "Chemistry". T. 7. Vol. 2. pp. 152-158.
7. Korsanov V.S., Lushchikov A.A. (2017), Polutchenie svarotchnogo pliusa na osnove basaltovykh poroschkov [Production of welding flux on the basis of basalt powders] Modern aspects of chemistry: proceedings of the IV young scientists school-conference, Perm state University, Perm, pp. 82-83.
8. GOST R 52222-2004 fusion welding Fluxes for automatic welding. Technical conditions (Corrected).
9. Demeshkin A.G., Schwab, A.A. (2011), Eksperimentalnoe issledovanie mekhanicheskikh svoystv nepreryvnogo basaltovogo volokna primenitelno k proizvodstvu kompozitnykh materialov [Experimental study of the mechanical properties of continuous basalt fibre relating to composit materials manufacture] News of the Samara state technical University. Series of physical and mathematical Sciences. № 3 (24).

Об авторах

Ергалиев Рауль Таскалиевич,
директор ООО «МИП "Лаборатория
базальтового стекла"»,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
ckk54@mail.ru

Корзанов Вячеслав Сергеевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры
неорганической химии, химической технологии
и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
KOR494@yandex.ru

Красновских Марина Павловна,
заведующий лабораторией термических
методов анализа кафедры
неорганической химии, химической технологии
и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
krasnovskih@yandex.ru

About the authors

Ergaliev Raul Taskaliyevich
Director
LLC «MIP "Laboratory of basalt glass"»,
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia
ckk54@mail.ru

Korzanov Vyacheslav Sergeevich
Candidate of chemical sciences, associate
professor Department of Inorganic Chemistry,
Chemical Technology and Technosphere
Security
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
KOR494@yandex.ru

Krasnovskikh Marina Pavlovna
Head of thermal analysis laboratory
Department of Inorganic Chemistry, Chemical
Technology and Technosphere Security
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
krasnovskih@yandex.ru

Информация для цитирования

Ергалиев Р.Т., Корзанов В.С., Красновских М.П. Термическое поведение смесей на основе базальта // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 6–13. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-6-13.

Ergaliev R.T., Korzanov V.S., Krasnovskikh M.P. Termicheskoe povedenie smesei na osnove bazalta [Thermal behavior of mixtures on the basis of basalt] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 6–13 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-6-13.

УДК 544.77

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-14-27

К.А. Алванян, Н.А. Медведева, Н.А. Драчева, П.С. Потураев, А.Д. Метляков

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

В работе изучены электрокинетические характеристики глинистых суспензий различных месторождений Урала. Определено влияние внешних факторов (кислотность среды, присутствие электролитов и их совместное влияние) на величину электрокинетического потенциала. Осуществлен расчет потенциальной энергии взаимодействия (электростатического отталкивания и молекулярного притяжения) частиц глинистых минералов в различных условиях.

Ключевые слова: электрокинетический потенциал; потенциальная энергия; каолинит; монтмориллонит; агрегативная устойчивость; теория ДЛФО

K.A. Alvanian, N.A. Medvedeva, N.A. Dracheva, P.S. Poturaev, A.D. Metlyakov

Perm State University, Perm, Russia

THE INFLUENCE OF EXTERNAL FACTORS ON AGGREGATE STABILITY OF CLAY SUSPENSIONS

The electrokinetic characteristics of clay suspensions of various deposits of the Urals are studied. The influence of external factors (acidity, presence of electrolytes and their combined effect) on the electrokinetic potential was determined. The potential energy of interaction (electrostatic repulsion and molecular attraction) of clay mineral particles under different conditions is calculated.

Keywords: electrokinetic potential; potential energy; kaolinite; montmorillonite; aggregate stability; DLFO theory

Введение

Таблица 1

**Минеральный состав исследуемых
глинистых пород**

Регулирование физико-химических характеристик водных минеральных суспензий, а также предвидение их агрегативной устойчивости и процессов структурообразования являются актуальными проблемами при изучении структурно-адсорбционных характеристик природных глинистых минералов [1–3]. Во многих областях промышленности глины применяют в виде дисперсных систем, преимущественно в виде суспензий, когда твердая фаза находится в высокодисперсном состоянии. Образованная система имеет достаточно развитую границу раздела фаз между твердым телом и жидкостью [4, 5]. В связи с этим вопросы, связанные с установлением закономерности взаимодействия глинистых частиц, а также влияния на него различных факторов, таких как pH, присутствие электролитов, их ионной силы, расчета энергии взаимодействия и определения особенностей поверхности минеральных дисперсий, являются актуальной задачей [6–8].

Целью данной работы явилось изучение агрегативной устойчивости суспензий глины различных месторождений и влияние на нее внешних факторов.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовали глину трех месторождений: Александровского, Челябинского и Лобановского. Минеральный состав глин, согласно результатам рентгенофазового анализа, представлен в табл. 1 (где ЧК – Челябинский каолинит, АК – Александровский каолинит, ЛМ – Лобановский монтмориллонит).

Минерал	Содержание, %		
	ЧК	АК	ЛМ
Кварц SiO_2	19	54,3	20,2
Каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	73,9	23,8	—
Иллит (Гидролюда) $(\text{K}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}((\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{OH})_{0,25})_2$	7,1	—	—
Монтмориллонит-иллитовое смешаннослойное образование $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_{2 \cdot n}\text{H}_2\text{O}$	—	12,3	46,2
Плагиоклазы $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$	—	2,5	18,6
КПШ KAlSi_2O_8	—	3,0	4,9
Рутил TiO_2	—	1,9	—
Анатаз TiO_2	—	2,2	—
Кальцит CaCO_3	—	—	10,1

Структурные (размер частиц) и электрокинетические характеристики (электрокинетический потенциал) глины в воде, в присутствии электролитов и при различных pH осуществляли с помощью анализатора частиц субмикронного размера и дзета-потенциала DelsaNanoC (Bruker, Германия). Измерение размера частиц осуществляли в ячейке с кварцевой кюветой, а определение дзета-потенциала частиц проводили в проточной ячейке. В основе измерений размеров частиц и электрокинетических характеристик лежат методы фотонно-корреляционной спектроскопии

(PCS), основанные на принципе динамического рассеяния света, и электрофоретического светорассеяния.

Результаты и их обсуждение

Фракционный состав глинистых минералов осуществляли методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Зависимость интенсивности рассеивания излучения от размера частиц глинистых суспензий были построены в виде гистограмм. На рис. 1 в качестве примера приведены диаграммы распределения глинистых частиц по размерам для Челябинского каолинита. Для исследованных глинистых суспензий гистограммы, как правило, состояли из двух областей, каждая из которых характеризуется

средним наивероятнейшим размером частиц (d_1 и d_2) (табл. 2).

В табл. 2 представлены усредненные результаты проведенных измерений, на основании которых следует, что глинистые частицы в суспензии находятся в виде агрегатов (d_1) и агломератов (d_2). Видно, что водные суспензии каолинитов имеют нейтральную среду, тогда как суспензия монтмориллонита – щелочную. Согласно распределению глинистых частиц, по размеру можно судить о степени полидисперсности (P.I.) изучаемых систем. Значения электрокинетического потенциала поверхности частиц глинистых пород получились отрицательными, что согласуется с литературными данными [7–9].

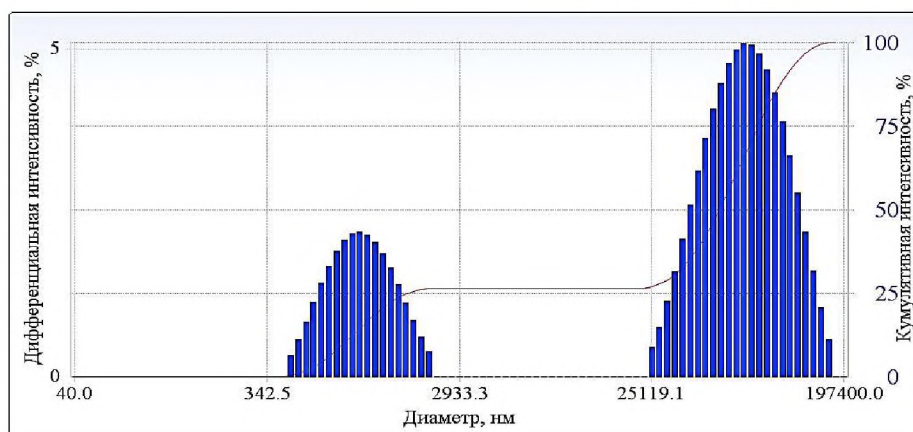


Рис. 1. Фракционное распределение частиц Лобановского монтмориллонита в воде

Отрицательно заряженная поверхность частиц обусловлена двумя факторами: во-первых, изоморфными превращениями внутри структуры тетраэдрических и октоэдрических сеток, что приводит к появлению

отрицательного нескомпенсированного заряда структурной ячейки. Во-вторых, разрыв химических связей в тетраэдрических и октоэдрических сетках приводит к появлению на их боковых гранях гидроксильных групп.

Таблица 2

Физико-химические параметры водных глинистых суспензий

Глина	pH	d ₁ , мкм	d ₂ , нм	d, нм	P.I.	ζ-потенциал, мВ
Александровский каолинит	6.17	1.27	-	6.38	1.11	-16.07
Челябинский каолинит	6.47	0.66	39.13	4.68	1.23	-21.68
Лобановский монтмориллонит	9.19	1.94	93.76	6.01	1.14	-15.92

d₁ и d₂ – средний наивероятнейший размер частиц (величина соответствует пику на гистограмме),
d – средний размер всех частиц в системе, P.I. – степень полидисперсности

Важная роль при изучении устойчивости суспензии глинистых минералов отведена механизму, вызывающему коагуляцию глинистых частиц в дисперсных системах под действием электролитов. Одним из параметров, характеризующим коагуляцию, является электрокинетический потенциал [8, 9]. На величину заряда влияют следующие параметры: минеральный состав глин, pH среды, а также процессы специфической адсорбции на поверхности частиц, вызванной присутствием электролитов.

Присутствие электролитов в глинистой суспензии приводит к нарушению ДЭС частиц глины, тем самым способствуя понижению ее устойчивости. Процесс разрушения дисперсной системы, сопровождающийся потерей седиментационной устойчивости, вызван явлением коагуляции, которая протекает с заметной скоростью при концентрации электролита, превышающей некоторое критическое значение, называемое порогом коагуляции C_k [10–11]. Основной причиной, приводящей к коагуляции частиц, служит сжатие диффузного слоя ДЭС под действием электролитов, в результате чего происходит нарушение ДЭС и снижение

электрокинетического потенциала глинистых частиц в суспензиях.

Устойчивость дисперсных систем определяется балансом энергии притяжения и энергии отталкивания частиц. Энергия притяжения обусловлена межмолекулярными силами, главным образом силами Ван-дер-Ваальса. В первом приближении эта энергия обратно пропорциональна квадрату расстояния между частицами. Согласно теории ДЛФО, которая учитывает только электростатическую составляющую расклинивающего давления (давления отталкивания), энергия отталкивания убывает с расстоянием по экспоненциальному закону [12].

При вычислении суммарной энергии были приняты следующие допущения: частицы имеют сферическую форму, отсутствует эффект электромагнитного запаздывания, не учитываются взаимодействия между частицами различных радиусов. Расчет проводили только для средних размеров глинистых частиц, которые соответствовали максимуму на кривой распределения, поскольку содержание таких частиц в глинистых суспензиях составляло 70–90 %.

Уравнение Гамакера для сферических частиц имеет вид

$$U_A(h) = -\frac{A^*}{6} \left[\frac{2s}{1-4s} + 2s + \ln(1-4s) \right],$$

где $s=(r/R)^2$; $R=2r+h$: расстояние между центрами частиц радиуса r , разделенных тонкой прослойкой толщины h . Сложные константы Гамакера A^* для частиц глинистых минералов в водной среде соответственно равны: A^* (каолинит) = $3,1 \cdot 10^{-20}$ Дж; A^* (монтмориллонит) = $2,2 \cdot 10^{-20}$ Дж [13].

В данной работе было принято, что частицы сферические. Поэтому для расчета энергии взаимодействия сферических частиц $U_E(h)$ – функции энергии взаимодействия сферических частиц, разделенных тонкой прослойкой толщины h , использовали уравнение Дерягина [12, 14]:

$$U_E(h) = \pi \times r \int_h^\infty V_E(h) dh,$$

где r – радиус частиц, м; $V_E(h)$ – функция энергии взаимодействия между призматическими частицами, разделенными тонкой прослойкой толщины h , Дж.

Энергию отталкивания частиц $U_E(h)$ в растворах хлорида калия рассчитывали по уравнению для симметричных электролитов:

$$\begin{aligned} U_E(h) &= \pi \times r \int_h^\infty V_E(h) dh \\ &= \pi \times r \int_h^\infty 64 \frac{CN_A kT}{\kappa} \cdot th^2 \left[\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right] e^{-\kappa h} dh \end{aligned}$$

$$U_E(h) = 64\pi \times r \frac{CN_A kT}{\kappa^2} \cdot th^2 \left[\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right] e^{-\kappa h},$$

где C – молярная концентрация электролита, моль/л; N_A – число Авогадро; φ_0

– потенциал поверхности частиц, В; k – постоянная Больцмана, Дж/К; T – температура, К; κ – параметр Дебая (обратная толщина диффузной части ДЭС, $1/\kappa=\delta$), м⁻¹; δ – толщина диффузной части ДЭС, м; z – заряд ионов.

В случае сульфата калия применяли уравнение для несимметричных электролитов типа 1-2:

$$\begin{aligned} U_E(h) &= \pi \times r \int_h^\infty V_E(h) dh \\ &= \pi \times r \int_h^\infty 432 \frac{CN_A kT}{\kappa} \cdot th^2 \left[\frac{v_2(\varphi_0)}{4} \right] e^{-\kappa h} dh \end{aligned}$$

$$U_E(h) = 432\pi \times r \frac{CN_A kT}{\kappa^2} \cdot th^2 \left[\frac{v_2(\varphi_0)}{4} \right] e^{-\kappa h},$$

где $v_2(\varphi_0)$ – определяется выражением

$$v_2(\varphi_0) = \ln \left[\left(2 \exp \left(\frac{e\varphi_0}{kT} \right) + 1 \right) / 3 \right].$$

Потенциал на поверхности частиц φ_0 трудно определить экспериментально. В связи с этим для облегчения вычислений используют величину ζ -потенциала дисперсных частиц вместо φ_0 и φ_δ в уравнениях электростатической составляющей энергии взаимодействия [14–16].

Зная размер частиц и значение электрокинетического потенциала для каждой суспензий (результаты представлены ранее в [17–18]), рассчитывали суммарную энергию взаимодействия между двумя частицами одинакового размера в системах (в нашем случае использовали средний размер частиц) и определяли по формуле $U = U_A(h) + U_E(h)$.

Результаты расчетов представлены в виде потенциальных кривых зависимости

суммарной энергии взаимодействия частиц от расстояния между поверхностями двух частиц (h). Значения h выбраны произвольно и соответствуют условию $h_0 < h < r$.

Потенциальные кривые в начальном состоянии системы характеризуются наличием высокого барьера на пути сближения частиц, который препятствует агрегации и обеспечивает устойчивость системы в водных суспензиях. В качестве примера представлены потенциальные кривые энергии притяжения, энергии отталкивания и суммарной энергии взаимодействия частиц одинакового размера для суспензии Александровского каолинита (рис. 2).

Полученные потенциальные кривые в присутствии электролитов приведены на рис. 3. Смещение потенциальных кривых в отрицательную область при добавлении электролитов связано с уменьшением стабильности суспензий с последующей

агрегацией частиц и потерей устойчивости при пороговых концентрациях.

Необходимо отметить общие черты между взаимодействием двух частиц. На больших расстояниях между частицами преобладают силы притяжения (вследствие более медленного падения сил притяжения с расстоянием между частицами по сравнению с силами отталкивания). Однако при уменьшении h начинают действовать силы электростатического отталкивания, что приводит к появлению энергетического барьера, для преодоления которого необходима определенная кинетическая энергия сближающихся частиц. При еще меньших h энергия притяжения оказывается большей по сравнению с энергией электростатического отталкивания, частицы начинают самопроизвольно сближаться и в конце концов коагулируют.

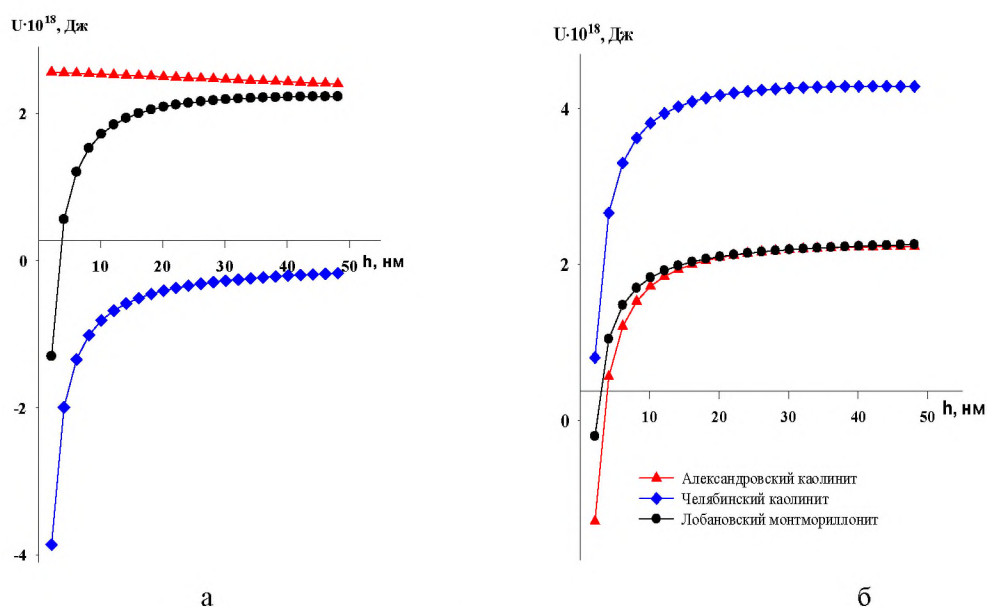


Рис. 2. Потенциальные кривые энергии взаимодействия глинистых частиц в воде: а – Александровский каолинит, б – суммарная потенциальная энергия взаимодействия двух частиц с одинаковым размером.

Условные обозначения для (а): ■ – энергия отталкивания, ▲ – энергия притяжения, ● – суммарная потенциальная энергия взаимодействия двух частиц с одинаковым размером

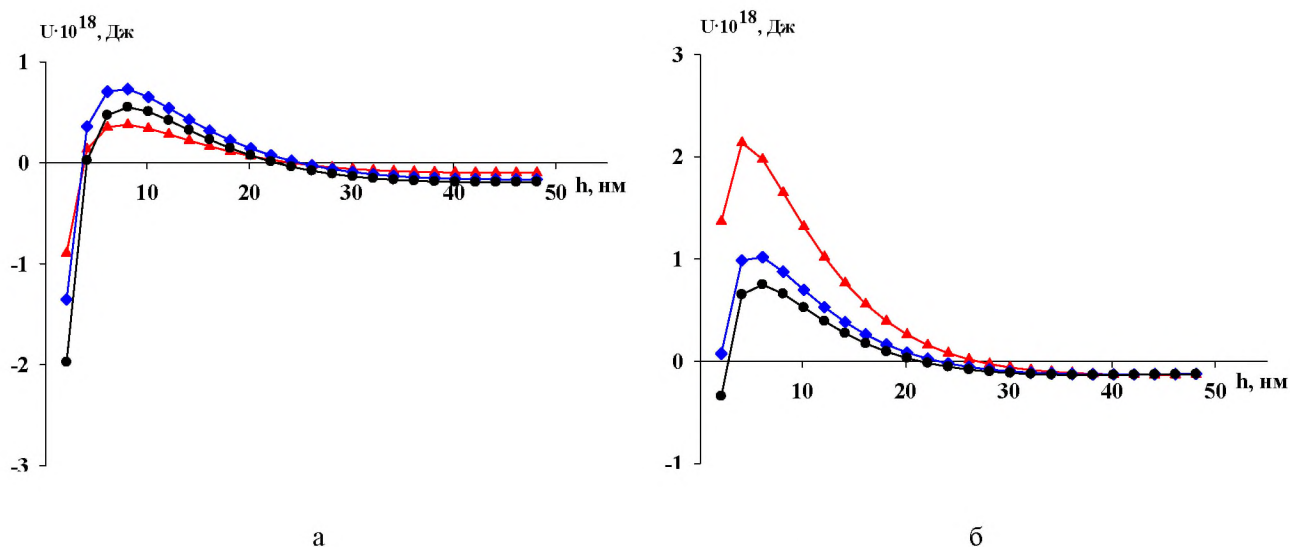


Рис. 3. Потенциальные кривые суммарной энергии взаимодействия частиц в присутствии электролита:
 а – KCl ($C=0.001$ н), б – K_2SO_4 ($C=0.001$ н). Условные обозначения: $\blacktriangle$ – Александровский каолинит,
 $\bullet$ – Челябинский каолинит, $\blacklozenge$ – Лобановский монтмориллонит

При сравнении суммарной потенциальной энергия взаимодействия двух глинистых частиц различной природы в присутствии электролита KCl (0.001 М) наблюдается следующая ситуация (рис. 3,а). Наибольшей устойчивостью обладает Челябинский монтмориллонит, о чем свидетельствует большее значение энергетического барьера. В присутствии сульфата калия поведение глинистых частиц иное, о чем свидетельствует вид суммарных энергетических кривых (рис. 3,б). В данной ситуации наиболее устойчивой глинистой суспензией является Александровский каолинит.

Наряду с электролитами, pH среды также оказывает влияние на значение ζ -потенциала. Ранее была установлена зависимость электрокинетического потенциала от pH в водных суспензиях глин в отсутствие электролитов [19]. Была установлена

зависимость электрокинетического потенциала от кислотности среды. Показано, что изменение величины ζ -потенциала от pH обусловлено повышением способности разрыва химических связей в тетраэдрических и октаэдрических сетках кристаллов глинистых минералов, согласно реакциям $Al-OH + H_2O \rightleftharpoons Al-O^- + H_3O^+$ (в октаэдрических сетках) и $Si-OH + H_2O \rightleftharpoons Si-O^- + H_3O^+$ (в тетраэдрических сетках) при снижении кислотности, в результате чего поверхность частиц заряжается более отрицательно. В слабокислой и слабощелочной средах равновесие реакций разрыва смещается незначительно.

Для данной статьи выбраны три значения pH, соответствующие кислой, нейтральной и щелочной средам: 3.2, 6.6, 9.3 соответственно. В табл. 3 представлены результаты проведенных измерений. Видно, что средний

размер глинистых частиц существенным образом не изменяется от pH среды, однако зависит от природы глинистого минерала. Так, для каолиновых глин средний размер частиц дисперсной фазы в 1,5–2 раза меньше, по сравнению с монтмориллонитом. Значение электрокинетического потенциала также зависит от природы глинистого минерала и

слабо изменяется при переходе из нейтральной среды в щелочную. Необходимо отметить, что при pH=3.2 наблюдается минимальное значение ζ -потенциала по абсолютному значению. В то же время, числовые значения электрокинетического потенциала в кислой среде свидетельствуют о неустойчивости глинистой системы в выбранных условиях.

Таблица 3

Размерные и электрокинетические характеристики глинистых частиц в буферных растворах

Глина	pH	P.I.	$d_{(min)}$, мкм	$d_{(max)}$, мкм	D, мкм	ζ -потенциал, мВ
АК	3.2	1.06	1,02	85,49	3,03	-39.70
	6.6	0.71	0,95	85,77	2,60	-57.64
	9.3	0.63	1,41	53,59	2,56	-56.55
ЧК	3.2	0.94	0,63	60,64	2,82	-33.79
	6.6	0.95	1,35	92,93	3,52	-52.69
	9.3	0.72	1,36	63,52	2,64	-57.44
ЛК	3.2	1.24	1,38	77,09	5,09	-26.96
	6.6	0.98	1,99	72,25	5,06	-36.24
	9.3	1.025	2,06	65,57	5,63	-40.27

В таблицах 4 и 5 представлены усредненные результаты исследований для глинистых минералах в присутствии

электролитов и при разной кислотности среды.

Таблица 4

Физико-химические характеристики глинистых частиц в буферных растворах в присутствии электролита KCl (C_K)

Глина	pH	P.I.	$d_{(min)}$, мкм	$d_{(max)}$, мкм	D, мкм	ζ -потенциал, мВ
АК	3.2	0.92	1,03	66,95	3,10	-34.31
	6.6	0.57	1,44	56,42	2,47	-54.41
	9.3	0.50	1,54	51,29	2,51	-58.23
ЧК	3.2	0.93	1,12	98,14	3,62	-35.69
	6.6	0.77	1,43	78,52	3,03	-54.94
	9.3	0.83	1,67	94,54	3,67	-52.81
ЛМ	3.2	0.69	2,52	68,62	5,41	-24.69
	6.6	0.92	1,88	56,73	4,93	-36.18

	9.3	1.41	1,40	79,71	5,46	-35.96
--	-----	------	------	-------	------	--------

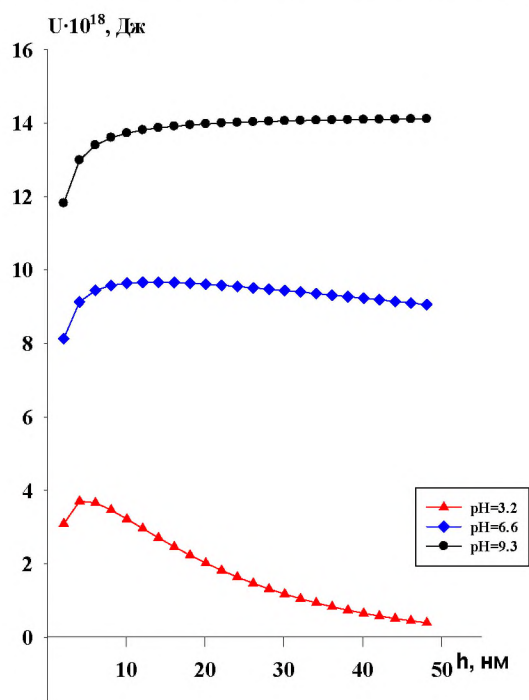
Таблица 5

**Физико-химические характеристики глинистых частиц в буферных растворах
в присутствии электролита K_2SO_4 (Ск)**

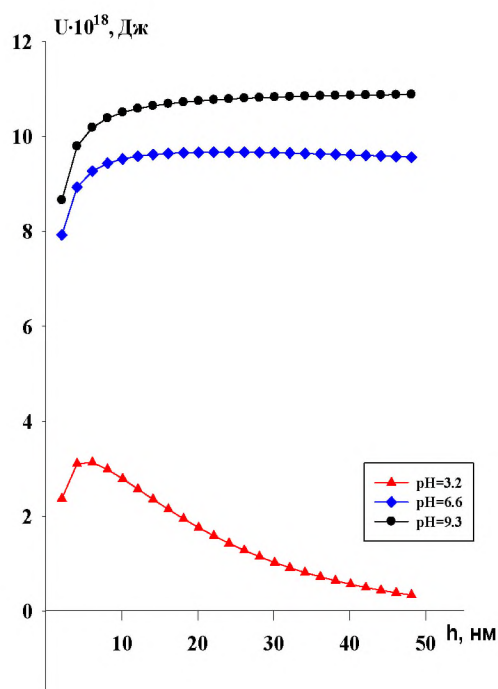
Глина	pH	P.I.	$d_{(min)}$, нм	$d_{(max)}$, нм	D, мкм	ζ -потенциал, мВ
АК	3.2	1.103	1,38	77,49	4,36	-32.58
	6.6	0.489	1,66	36,77	2,89	-49.74
	9.3	0.391	1,73	38,11	2,68	-57.78
ЧК	3.2	1.332	1,03	73,87	5,13	-32.49
	6.6	0.579	1,35	52,33	2,45	-49.03
	9.3	0.427	1,91	50,18	2,78	-50.05
ЛМ	3.2	0.771	1,78	88,24	3,91	-34.72
	6.6	1.038	1,62	56,49	4,82	-39.83
	9.3	0.916	1,49	31,09	4,29	-34.49

Рассчитанные потенциальные кривые представлены на рис. 4,а. В качестве примера представлены результаты для монт-мориллонита Лобановского месторождения. Для всех глин при разных значениях кислотности наблюдается расположение суммарной энергии в положительной области ординаты. Таким образом, основной вклад

обусловлен электростатическим отталкиванием частиц. Однако в условиях pH=3.2 взаимодействие между частицами характеризуется наличием барьера, значение которого уменьшается при переходе от АК→ЛМ→ЧК, в этом же ряду происходит снижение агрегативной устойчивости.



а



б

Рис. 4. Суммарная энергия взаимодействия частиц Лобановского монтмориллонита в буферных растворах без электролита (а) и в присутствии KCl (пороговая концентрацией 0,04 н.)

Изменение электрокинетических характеристик в присутствии электролитов обусловлено тем, что для каолинитов Александровского и Челябинского месторождений хлорид и сульфат калия являются индифферентными электролитами. Согласно правилу Фаянса–Панета ионы этих электролитов (K^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) не способны достраивать кристаллическую решетку частиц каолинита $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, в которую входят ионы Al^{3+} и Si^{4+} . В данном случае присутствие электролитов KCl и K_2SO_4 не изменяет потенциал на поверхности частиц глин, а сжатие ДЭС реализуется в результате катионного обмена между противоионом ДЭС частиц глин (H^+) и катионом электролитов (K^+). Такое взаимодействие приводит к уменьшению значения электрокинетического потенциала по абсолютному значению (табл. 4 и 5).

Для монтмориллонита KCl и K_2SO_4 являются неиндифферентными за счет способности катиона K^+ достраивать кристаллическую решетку данного глинистого минерала. Согласно правилу Фаянса–Панета достраивание кристаллической решетки возможно из-за наличия в кристаллах монтмориллонита ионов щелочных металлов. Присутствие катионов K^+ в решетке глинистого минерала вызывает снижение абсолютного

значения потенциала поверхности частиц глин.

Таким образом, исследовано влияние внешних факторов, таких как pH среды, введение неорганических солей и их совместное действие на агрегативную устойчивость глинистых суспензий различной природы. Определен вклад электростатической энергии отталкивания и молекулярного притяжения в суммарную потенциальную энергию взаимодействия двух частиц в модельных средах.

Библиографический список

1. Яковлева А.А., Во Дай Ту, Соловеев Н.П. Влияние некоторых электролитов на распределение частиц суспензии глины Слюдянского месторождения // Вестник ИГУ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2010. С. 440–441.
2. Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A., Changes in Physical properties of Clay under Compression. International Journal of Engineering and Applied Sciences 2017. Vol. 4, № 3. P. 22–29.
3. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Кузьменко А.П. Особенности строения, морфологии и кислотно-основных свойств поверхности алюмосиликата Хотынецкого месторождения // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20, № 1. С. 42–49. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/475.

4. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.
5. Осипов В. И. Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. М.: Изд-во МГУ, 1979. 32 с.
6. Яковлева А.А., Мальцева Г.Д. Кристаллохимические аспекты оценки энергии взаимодействия частиц глинистых минералов // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, разведка и разработка месторождений полезных ископаемых. 2018. Т. 41, № 1. С. 99–114. DOI: 10.21285/2541-9455-2018-41-1-99-114.
7. Lagaly G., Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions // Advance in Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 100. P. 105–128.
8. Lim J., Ross G. Investigating the influence of total electrolyte concentration and sodium - calcium ion competition on controlled dispersion of swelling clay // Int. Journal of Mineral Processing. 2009. Vol. 93. P. 95–102.
9. Tombacz E., Szekeres M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the present of indifferent electrolytes. Applied Clay Sci. 2004. Vol. 27. Pp. 75–94.
10. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Лань. 2010. 410 с.
11. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия М.: Высш. шк., 2006. 444 с.
12. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы М.: Наука, 1985. 398 с.
13. Novich B.E., Ring T.A. Colloid stability of clays using photon correlation spectroscopy // Clays and clay minerals. 1984. Vol. 32, № 5. P. 400–406.
14. Wiacek A., Chibowsky E. Application of an extended DLVO theory for the calculation of the interactions between emulsified oil droplets in alcohol solutions // Colloid and Surfaces B: Biointerfaces. 1999. №. 14. P. 19–26.
15. Missana T., Adell A. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability // Journal of Colloid and Interface Sci. 2000. №. 230. P. 150–156.
16. Benitez E.I., Genovese D.B., Lozano J.E. Effect of pH and ionic strength on apple juice stability. An application of the extended DLVO theory. Food hydrocolloids. 2007. №. 21. P. 100–109.
17. Середин В.В., Красильников П.А., Медведева Н.А., и др. Закономерности изменения структурных связей (электрокинетического потенциала) глинистых частиц в водном растворе // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2. С.888–893.
18. Пешкова Т.А. Мальгина Ю.О., Медведева Н.А. Ионный обмен на глинистых минералах: исследование монтмориillonитовой и каолинитовой глин // Вестник молодых ученых ПГНИУ. Сборник научных трудов. 2016. №6. С. 183–186.
19. Пешкова Т.А. Мальгина Ю.О., Медведева Н.А., Середин В.В. Влияние pH на электрокинетический потенциал

глинистых частиц монтмориллонита и каолинита // Геология в развивающемся мире. 2017. Т. 2. С. 131–134.

References

1. Iakovleva A. A., Vo Dai Tu and Soloveenko N. P. (2010), Vliianie nekotorykh elektrolitov na raspredelenie chastits suspensii gliny sliudyanskogo mestorozhdeniia [The effect of some electrolytes on the distribution of particles of clay suspension from the Slyudyanskoe deposit]. *Vestnik IGU*. Irkutsk: Publ. IGU, pp. 440 - 441.
2. Seredin V. V., Rastegayev A. V., Panova E. G. and Medvedeva N. A. (2017), Changes in Physical properties of Clay under Compression. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 4, no. 3, pp. 22–29.
3. Griбанov E. N., Oskotskay E. R. and Kyzmenko A. P. (2018), Osobennosti stroenia, morfologii b kislotno-ocnovnich svoistv poverchnosti aluymosilikata Hotinetckogo mestorogdenia [Features of the structure, morphology and acid-base properties of the surface of aluminosilicate Hotynets Deposit]. *Condensed matter and interphases*, vol. 20, no. 1, pp. 42–49. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/475
4. Osipov V. I. (1979), Priroda prochnostnykh i deformatsionnykh svoistv glinistykh porod [The nature of the strength and deformation properties of clay rocks]. Moscow: Publ. MGU. 232 p.
5. Tarasevich Iu. I. and Ovcharenko F. D. (1975), Adsorbtsiia na glinistykh mineralakh [Adsorption on clay minerals]. Kiev: Naukova dumka. 351 p.
6. Yakovleva A.A. and Maltseva G.D. (2018), Kristallokhimicheskie aspekty otsenki energii vzaimodeistviia chastits glinistykh mineralov [Crystallochemical aspects in the evaluation of clay mineral particle interaction energy]. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Sektsii nauk o Zemle Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk. Geologiya, razvedka i razrabotka mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh* [Proceedings of the Siberian Department of the Section of Earth Sciences of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, Exploration and Development of Mineral Deposits], vol. 41, no. 1, pp. 99–114. DOI: 10.21285/2541-9455-2018-41-1-99-114
7. Lagaly G. and Ziesmer S. (2003), Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advance in Colloid and Interface Science*, vol. 100, pp. 105-128.
8. Lim J. and Ross G. (2009) Investigating the influence of total electrolyte concentration and sodium - calcium ion competition on controlled dispersion of swelling clay. *Int. Journal of Mineral Processing*, vol. 93, pp. 95 - 102.
9. Tombacz E. and Szekeres M. (2004) Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Sci*, vol. 27, pp. 75 - 94.
10. Fridrikhsberg D.A. (2010), Kurs kolloidnoi khimii [Course of colloid chemistry]. Saint-Petersburg: Lan. 410 p.

11. Shchukin E.D., Pertsov A.V. and Amelina E.A. (2006), *Kolloidnaia khimiia* [Colloid chemistry]. Moscow: Vyssh. Shk. 444 p.
12. Deriagin B.V., Churaev N.V. and Muller V.M. (1985), *Poverkhnostnye sily* [Surface forces]. Moscow: Nauka. 398 p.
13. Novich B.E. and Ring T.A. (1984), Colloid stability of clays using photon correlation spectroscopy. *Clays and clay minerals*, vol. 32, no. 5, pp. 400-406.
14. Wiacek A. and Chibowsky E. (1999), Application of an extended DLVO theory for the calculation of the interactions between emulsified oil droplets in alcohol solutions. *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces*, no. 14, pp. 19-26.
15. Missana T. and Adell A. (2000), On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *Journal of Colloid and Interface Sci*, no. 230, pp. 150-156.
16. Benitez E.I., Genovese D.B. and Lozano J.E. (2007), Effect of pH and ionic strength on apple juice stability. An application of the extended DLVO theory. *Food hydrocolloids*, no. 21, pp. 100 - 109.
17. Seredin V.V., Krasilnikov P.A., Medvedeva N.A., et al. (2015), Laws changes of structural links (zeta potential) of particles clay in aqueous solution. *Modern problems of science and education*, no. 2 (2), pp. 888-893.
18. Peshkova T.A. Malgina Ya.O. and Medvedeva N.A. (2016), Ionni obmen na glinistix mineralah: issledovanie montmorillonitovoi i kaolinitovoi glin [Ion exchange on clay minerals: a study of the montmorillonite and kaolinite clays]. *Vestnik molodih ychenih PGNIY. Sbornik nauchnykh trydov*. [Bulletin of young scientists, Perm, Russia. Collection of proceedings], no. 6, pp. 183-186.
19. Peshkova T.A. Malgina Ya.O., Medvedeva N.A. and Seredin V.V. (2017), Vliyanie pH na elektrokiniticheskii potencial glinistih chastic montmorillonite i kaolinite [Influence of pH on electrokinetic potential of clay particles of montmorillonite and kaolinite]. *Geologiya v razvivayuchemsya mire* [Geology in the developing world], vo. 2, pp. 131-134.

Об авторах

Алванян Карине Антоновна,
старший преподаватель кафедры инженерной
геологии и охраны недр
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
karishuta@yandex.ru

Драчева Наталья Александровна,
магистрант
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
drachevanatasha@rambler.ru

About the authors

Alvanian Karine Antonovna
senior lector of the Geological Engineering
Department
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
karishuta@yandex.ru

Dracheva Natalia Aleksandrovna
master's degree
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia,
614990drachevanatasha@rambler.ru

Метляков Алексей Дмитриевич,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
lyoha141@mail.ru

Metlyakov Aleksey Dmitrievich
student
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia,
614990lyoha141@mail.ru

Потураев Петр Сергеевич,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
poturaevpetr@gmail.com

Poturaev Petr Sergeevich
student
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
poturaevpetr@gmail.com

Медведева Наталья Александровна,
кандидат химических наук
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
nata-kladova@yandex.ru

Medvedeva Natalia Aleksandrovna,
candidate of chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
nata-kladova@yandex.ru

Информация для цитирования

Алванян К.А., Медведева Н.А., Драчева Н.А., и др. Влияние внешних факторов на агрегативную устойчивость глинистых суспензий // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 14–27. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-14-27.

Alvanian K.A., Medvedeva N.A., Dracheva N.A., i dr. Vliianie vneshnikh faktorov na agregativnuiu ustoichivost glinistyykh suspenzii [The influence of external factors on aggregate stability of clay suspensions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 14–27 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-1-14-27.

УДК 543.48, 546.681

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-28-38

С.А. Денисова¹, А.Е. Леснов^{2,3}¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² Институт технической химии, Пермь, Россия³ Пермский государственный аграрно-технологический университет, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ КАТАМИНА АБ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛАНТАНА И ТУЛИЯ С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

При различных значениях рН сняты спектры светопоглощения растворов ксиленолового оранжевого и его комплексов с лантаном и тулием в присутствии катионного ПАВ – алкилбензилдиметиламмоний хлорида (катамин АБ). Методами насыщения и изомолярных серий установлен состав комплексов, рассчитаны коэффициенты молярного светопоглощения и константы устойчивости. Определена устойчивость комплексов от времени и изучено влияние мешающих ионов на спектрофотометрическое определение лантана. Показано положительное влияние ПАВ на спектрофотометрические характеристики комплекса.

Ключевые слова: спектрофотометрия; ксиленоловый оранжевый; лантан; тулий; алкилбензилдиметиламмоний хлорида (катамин АБ).

S.A. Denisova¹, A.E. Lesnov^{2,3}¹ Perm State University. 614990, Perm, Russia² Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia³ Perm State Agro-Technological University, Perm, Russia

EFFECT OF CATAMINE AB ON COMPLEX FORMATION OF LANTHANUM AND THULIUM WITH XYLENOL ORANGE

At various pH values, the absorption spectra of xylenol orange and its complexes with lanthanum and thulium in the presence of a cationic surfactant, alkyl benzyl dimethyl ammonium chloride (catamine AB) have been taken. The composition of the complexes has been determined by saturation and isomolar series methods, the coefficients of molar light absorption and stability constant have been calculated. The stability of the complexes with time has been determined and the effect of interfering ions on the spectrophotometric determination of lanthanum has been studied. The positive effect of surfactants on the spectrophotometric characteristics of the complex is shown.

Keywords: spectrophotometry; xylenol orange; lanthanum; thulium; alkylbenzyl dimethyl ammonium chloride (katamine AB).

В последнее время большое внимание уделяется нетрадиционным экстракционным системам без органического растворителя [1]. Одной из причин появления второй жидкой фазы может быть химическое взаимодействие между компонентами водного раствора [2]. Наибольшее количество систем подобного типа было получено на основе антипирина [3, 4] и его производных – диантипирилалканов [5, 8]. Другим активно развивающимся направлением экстракции является применение ПАВ. Расслоение на две жидкие фазы в этом случае происходит в результате высаливания (гель-экстракция) [7, 8] или нагревания раствора выше точки помутнения (мицеллярная экстракция) [9]. Кроме этого ПАВ позволяют улучшить метрологические характеристики спектрофотометрических методик [10]. При этом практически полностью может устраняться влияние светопоглощения самих реагентов благодаря повышению контрастности, значительно возрастает чувствительность и точность определений [11]. В ряде случаев присутствие ПАВ увеличивает координационное число комплексообразователя, а иногда катионы КПАВ входят в состав комплексов, замещая атомы водорода не участвующих в комплексообразовании функциональных групп координированных аддендов [12]. Актуальность этих исследований в последнее время повысилась в связи с появлением новых экстракционных систем на основе относительно дешевых, промышленно выпускаемых ПАВ [13]. Применение в этих системах фотометрических реагентов позволяет расширить круг извлекаемых ионов металлов и разработать методики их экстракционно-фотометрического

определения с улучшенными метрологическими характеристиками [14, 15].

Эффективность влияния ПАВ на оптические характеристики комплексов РЗЭ зависит от природы фотометрического реагента. На примере комплексообразования лантана и тербия с азореагентом 5-Br-ПААФ в присутствии различных ПАВ [16] было показано, что при введении ПАВ положения максимумов светопоглощения комплексов не меняется. Интенсивность поглощения комплексов при добавлении НПАВ (ОП-7) и АПАВ (додецилсульфат натрия) несколько увеличивается, а в присутствии КПАВ (бромид додецилтриметиламмония) оптические плотности меньше, чем при использовании НПАВ и АПАВ. Такие же результаты наблюдаются при изучении комплексообразования эрбия (III) с 5-Br-ПААФ в присутствии этих ПАВ [17]. Отсутствие положительного влияния ПАВ наблюдалось и в случае изучения комплексообразования лантана с арсеназо III [18]. Улучшение спектрофотометрических характеристик в присутствии ПАВ наблюдается чаще всего для комплексов металлов с трифенилметановыми красителями, например для комплексов галлия с пирокатехиновым фиолетовым [19], комплексов меди (II), алюминия и циркония с хромазуролом S [20] в присутствии катамина АБ, железа (III) и самария (III) с ксиленоловым оранжевым (КСО) в присутствии различных ПАВ [21].

Представляло интерес изучить спектрофотометрические характеристики комплексов КСО с лантаном и тулием в присутствии катамина АБ, на основе которого были предложены экстракционные системы с различными высаливателями [22–25].

Экспериментальная часть

Использовали промышленно выпускаемые катионное ПАВ – алкилбензилдиметиламмоний хлорид ($[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, где $n = 10-18$, состав, %: основного вещества – 48; солей и третичных аминов – 1,8, ТУ 9392-003-48482528-99 (катамин АБ)).

КСО хорошо растворим в воде, но плохо растворяется в этаноле, диэтиловом эфире и ацетоне. Его применяют как металлохромный индикатор и для фотометрического определения Al (III), Cu (II), Bi (III), Fe (III), Ga (III), In (III), Hf (IV), Nb (V), Pd (II), Pb (II), Tl (III), Ti (IV), Zn (II), V (V), Zr (IV), Th (IV) и Р.З.Э. [26], 0,1% водный раствор из реактива квалификации «ч.д.а» готовили растворением точной навески в воде.

При выполнении исследований использовали рН-метр Мультитест ИПЛ-101; спектрофотометры ЮНИКО 1201 и СФ-2000.

Изучение комплексообразования лантана (III) с КСО в присутствии катамина АБ проводили в мерных колбах на 25 мл. При выполнении исследований придерживались следующего порядка сливания: вводили 2 мл 0,1 %-ного раствора КСО, 3 мл буферного раствора с необходимым значением рН, раствор соли металла и 1 мл $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора катамина АБ, доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали и измеряли оптическую плотность на фоне воды и на фоне реагента.

Для расчета коэффициентов молярного светопоглощения строили градуировочные графики, для чего в ряд мерных колб на 25 мл вносили 2 мл 0,1 %-ного раствора КСО, 3 мл буферного раствора с рН 6,42, соответствующее количество раствора лантана (от 0,5 до 6,0 мл) с концентрацией 5,5 мкг/мл, 1 мл раствора

катамина АБ с концентрацией $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и доводили дистиллированной водой до метки. Полученные растворы фотометрировали на фоне реагента в кюветах на 1,0 см. Так же были построены градуировочные графики без раствора катамина АБ, в ряд мерных колб вносили 2 мл 0,1 %-ного раствора КСО, 3 мл буферного раствора с рН 6,42, соответствующее количество раствора лантана (от 0,2 до 5,0 мл) с концентрацией 55 мкг/мл, доводили дистиллированной водой до метки. Полученные растворы фотометрировали на фоне реагента в кюветах на 1,0 см.

Для определения состава комплекса в двойной и тройной системе методом изомолярных серий в мерные колбы на 25 мл вносили 3 мл буферного раствора с рН 6,42, от 0,7 до 3,0 мл 0,1 %-ного раствора КСО, от 2,5 до 8,25 мл раствора лантана с концентрацией 55 мкг/мл (в случае тройной системы добавляли 3 мл буферного раствора с рН 6,42, от 1,0 до 3,0 мл 0,1 %-ного раствора КСО, от 2,5 до 7,5 мл раствора лантана с концентрацией 55 мкг/мл, 1 мл катамина АБ с концентрацией $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л), доводили до метки дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность в кюветах толщиной 1,0 см при 577 нм (618 нм). Затем строили график зависимости оптической плотности от соотношения КСО : La, по которому находили оптимальное для комплексообразования соотношение компонентов.

Для определения состава комплекса в двойной и тройной системе методом насыщения в мерные колбы на 25 мл вносили 3 мл буферного раствора с рН 6,42, 1,0 мл раствора лантана с концентрацией 55 мкг/мл и от 0,1 до 1,5 мл 0,1 %-ного раствора КСО и доводили дистиллированной водой до метки (в случае тройной

системы вводим 3 мл буферного раствора с pH 6,42, 1 мл раствора лантана с концентрацией 55 мкг/мл, 1 мл $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора катамина АБ и от 0,5 до 3,0 мл 0,1% раствора КСО). Замеряли оптическую плотность растворов в кюветах толщиной 1,0 см при 577 нм (618 нм) и строили график зависимости оптической плотности раствора от соотношения компонентов.

Для определения констант устойчивости комплекса лантана с КСО в двойной и тройной системах в мерную колбу на 50 мл вводили 3 мл буферного раствора с pH 6,42, 2 мл 0,1 %-ного раствора КСО, 1,0 мл раствора лантана с концентрацией 55 мкг/мл и доводили до метки дистиллированной водой (в случае тройной системы добавляли 2 мл 0,1 %-ного раствора КСО, 1,0 мл раствора лантана с концентрацией 5,5 мкг/мл также 1,0 мл $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора катамина АБ). Затем брали аликвоту полученного раствора и разбавляли в мерных колбах на 25 мл в 2 и в 4 раза, предварительно добавляя по 3 мл буферного раствора с pH 6,42 для поддержания постоянного солевого фона. Затем фотометрировали исходный раствор в кювете толщиной 0,5 см, разбавленный в 2 раза раствор – в кювете толщиной 1,0 см, разбавленный в 4 раз – 2,0 см.

Результаты и их обсуждение

Изучение влияния катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов ксиленолового оранжевого с ионами лантана.

Снятые спектры поглощения 0,001 моль/л растворов КСО и их комплексов с лантаном (C_{La} 0,0004 моль/л), снятые при различных значениях pH, показали, что в интервале pH

4,35–5,73 максимумы светопоглощения реагента и комплекса практически совпадают (λ_{max} = 430–440 нм), т.е. комплексообразование отсутствует. При повышении pH до 6,2 на кривых светопоглощения красителя и комплекса появляется второй, более интенсивный максимум в длинноволновой области с λ_{max} 570–597 нм. При pH 8,12 на кривых светопоглощения красителя и комплекса на фоне воды наблюдается лишь один максимум в длинноволновой области. Максимальная оптическая плотность комплексов, снятых на фоне реагента, наблюдается при pH 6,97. Контрастность реакции не превышает 25 нм.

Изучено влияние катамина АБ на оптические характеристики КСО и его комплексов с лантаном на фоне реагента при различных значениях pH (табл. 1).

Таблица 1
Оптические характеристики КСО и его комплексов с лантаном в присутствии катамина АБ при различных значениях pH
($C_{КСО}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{La}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{КАТ}=4,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $l=1$ см)

pH	λ_{max} реагента, нм	$A_{\lambda max}$	λ_{max} комплекса, нм	$A_{\lambda max}$
5,19	607	1,096	617	0,228
5,73	591	0,725	615	0,793
6,2	591	0,749	615	0,850
6,97	590	0,895	615	0,965
7,24	590	0,910	615	0,919
8,12	590	0,905	615	0,923

Введение катамина АБ в растворы красителя и его комплекса приводит к исчезновению пика при 430–440 нм на кривых светопоглощения и наблюдается батохромный сдвиг второго максимума с 570–590 до 615 нм. Максимальная оптическая плотность наблюдается при pH 6,97.

Отметим, что оптические характеристики комплексов существенно зависят от количества вводимого ПАВ. Результаты исследований влияния концентрации катамина АБ на комплексообразование лантана с КСО представлены в табл. 2. Наиболее высокое светопоглощение наблюдается при концентрации катамина АБ $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что почти в 18 раз превышает значение ККМ.

Таблица 2
Влияние количества катамина АБ на спектрофотометрические характеристики КСО и его комплексов с лантаном, на фоне реагента, ($C_{\text{КСО}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{La}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l=1$ см; $V_{\text{р-ра}}=25$ мл; pH 6,97)

$C_{\text{КАТ}}$, моль/л	КСО-ПАВ		КСО-La-ПАВ	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$A_{\lambda_{\text{макс}}}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$A_{\lambda_{\text{макс}}}$
$9,6 \cdot 10^{-2}$	590	0,874	613	0,852
$4,8 \cdot 10^{-2}$	590	0,897	614	0,865
$4,8 \cdot 10^{-3}$	590	1,784	618	1,628
$9,6 \cdot 10^{-4}$	578	0,747	618	0,501
$4,8 \cdot 10^{-4}$	582	0,719	614	0,838

Оптическая плотность двойных комплексов максимальна в течение 10 мин после сливания, затем наблюдается небольшое падение интенсивности светопоглощения. В присутствии катамина АБ окраска комплексов также развивается сразу после сливания и остается устойчивой более 1,5 ч.

Изучение влияния катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов ксиленолового оранжевого с ионами тулия

В качестве другого представителя РЗЭ был выбран тулий, стоящий в другом конце ряда РЗЭ.

Сравнивая кривые светопоглощения комплексов КСО с лантаном и тулием, следует

отметить, что у комплексов с La максимум в области 570–590 нм появляется лишь при pH выше 6,2. Для комплексов с Tm этот пик присутствует уже при pH 4,75. Максимальная оптическая плотность комплексов, снятых на фоне реагента, наблюдается при pH 6,42.

Результаты исследований влияния катамина АБ на оптические характеристики комплексов КСО с тулием на фоне реагента представлены в табл. 3.

Таблица 3
Оптические характеристики КСО и его комплексов с тулием в присутствии катамина АБ при различных значениях pH ($C_{\text{КСО}}=1 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{Tm}}=4,5 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{КАТ}}=4,8 \cdot 10^{-3}$ М, $l=1$ см)

pH	$\lambda_{\text{макс}}$ реагента, нм	$A_{\lambda_{\text{макс}}}$	$\lambda_{\text{макс}}$ комплекса, нм	$A_{\lambda_{\text{макс}}}$
4,75	591	0,899	609	1,114
5,13	590	0,781	613	1,021
5,77	590	1,778	606	0,468
6,42	591	1,754	606	0,489

В присутствии катамина АБ уже при pH 4,75 максимум светопоглощения комплекса в длинноволновой области существенно превышает максимум реагента. При этом наблюдается батохромный сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ комплекса с 570 до 609 нм по сравнению с комплексом в отсутствие ПАВ. При этом же значении pH наблюдается максимальная интенсивность светопоглощения комплекса, снятого на фоне реагента, превышающая оптическую плотность двойных комплексов. При более высоких значениях pH максимум светопоглощения реагента также перемещается в длинноволновую область, а оптическая плотность комплексов падает.

Таким образом, в присутствии катамина АБ оптимальные условия комплексообразования КСО с тулием сдвинуты в более кислую об-

ласть по сравнению с лантаном и комплексом в отсутствие ПАВ.

Изучение влияния катамина АБ на комплексообразование ксиленолового оранжевого с ионами лантана

Методами изомольных серий и насыщения определен состав комплекса лантана с КСО в отсутствие и присутствии $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л катамина АБ при pH 6,42. Введение ПАВ увеличивает соотношение КСО : La в комплексе с 1:1 до 2:1. Методом Бабко определено влияние катамина АБ на константы устойчивости комплексов КСО с лантаном. В отсутствие ПАВ константа устойчивости составила $7,4 \cdot 10^6$, в присутствии катамина АБ – $6,1 \cdot 10^{12}$.

Коэффициенты молярного светопоглощения (ϵ) рассчитывались по градуировочным графикам ($C_{КСО} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1$ см; pH 6,42), которым соответствуют уравнения прямых, полученных методом наименьших квадратов

$A = 0,0316x + 0,0057$ ($R^2 = 0,9946$) (в присутствии $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л катамина АБ; $\lambda = 618$ нм;)

$A = 0,0077x + 0,0145$ ($R^2 = 0,9951$) (без добавления ПАВ: $\lambda = 577$ нм) .

Линейность соблюдается в интервале концентраций лантана: без катамина АБ – от 10 до 110 мкг/25 мл, в присутствии катамина АБ – от 2 до 35 мкг/25 мл. Значение ϵ для двойной системы составило $2,78 \cdot 10^4$, в присутствии ПАВ – $1,14 \cdot 10^5$. Воспроизводимость фотометрического определения лантана с КСО в присутствии катамина АБ проверяли способом введено–найдено для 2,95 мкг/мл лантана. Найдено: $2,96 \pm 0,04$ ($S_r = 0,01$; $n=5$; $P=0,95$).

Полученные результаты наглядно показывают, что введение КПАВ катамина АБ в си-

стему КСО – La существенным образом улучшает спектрофотометрические характеристики определения.

КСО не является избирательным реагентом и образует окрашенные соединения со многими ионами металлов. Представляло интерес рассмотреть мешающее влияние других ионов при определении лантана с КСО в присутствии катамина АБ. Для этого в мерные колбы на 25 мл вводили 3 мл буферного раствора (pH 6,42), 2 мл 0,1 %-ного раствора КСО, 1,0 мл раствора лантана (5,5 мкг/мл), мешающий ион, 1,0 мл $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора катамина АБ и доводили дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность замеряли в кюветах толщиной 1,0 см при λ 618 нм.

Погрешность определения меньше 5 % наблюдается в присутствии 9-кратных мольных избытков Fe (III); 3-кратных Cd (II); 2-кратных Co (II), Sc; 1-кратных Al и Cu (II); 0,5-кратных Ni, In и Ga (II). При 0,5-кратном избытке Zr ошибка определения составила 7 %.

Таким образом, введение катамина АБ в систему КСО – Тм смещает оптимальный интервал pH комплексообразования в более кислую область (до pH 4,75), а для лантана оптимальный интервал комплексообразования двойных и тройных комплексов (pH 6–7) совпадает. Максимальное увеличение интенсивности светопоглощения КСО с лантаном наблюдается при концентрации ПАВ $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что почти в 18 раз превышает ККМ. Введение катамина АБ в систему КСО – М приводит к образованию комплексов с большим числом координированных лигандов, что существенно улучшает спектрофотометрические характеристики определения.

Библиографический список

1. *The Application of Green Solvents in Separation Processes* / F. Pena-Pereira, M. Tobiaszewski (ed.). Elsevier, 2017. 540 p.
2. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
3. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2003. № 3 (29). С. 28–36.
4. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Шестакова Г.Е. Межфазное распределение некоторых элементов в системе вода – антипирин – нафталин-2-сульфокислота // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42, № 1. С. 21–23.
5. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2004. № 3 (33). С. 30–37.
6. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Яковлева Т.П. Применение водной расслаивающейся системы, содержащей диантипирилметан и нафталин-2-сульфокислоту для экстракции ионов некоторых металлов // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, N 3. С. 587–590.
7. Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., et al. Ion-pair formation of a copper (II)-ammine complex with an anionic surfactant and the recovery of copper(II) from ammonia medium by the surfactant-gel extraction method // Analytical sciences. 2004. V. 20, Is. 1. P. 235–237.
8. Леснов А.Е., Денисова С.А., Кудряшова О.С., и др. Применение расслаивающихся систем вода – поверхностно-активное вещество – высаливатель для целей экстракции // Журн. приклад. химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1379–1382.
9. Ojeda C.B., Rojas F.S. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2009. V. 3941, № 3. P. 759–782.
10. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Кудрявцева Л. М. Мицеллярные реакции в спектрофотометрическом анализе // Журн. аналит. химии. 1979. Том 34, № 1. С. 66.
11. Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 679.
12. Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Штыков Л.С. Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 7. С. 732.
13. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79.
14. Денисова С.А., Леснов А.Е., Останина Н.Н. Экстракция металлов в системе вода – калий бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония с различными фотометрическими реагентами // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 5. С. 352–357.

15. Чухланцева Е.Ю., Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция ионов металлов фотометрическими реагентами в системе вода – катамин АБ – нитрат аммония // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2018. Т. 8. Вып. 3. С. 300–308. DOI: 10.17072/2223-1838-3-300-308.
16. Иванов В.М., Дашдэндэв Б., Фигуровская В.Н. Комплексообразование лантана (III) и тербия(III) с 5-Вг-ПААФ в присутствии поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 1. С.23.
17. Дашдэндэв Бурмаа, Иванов В.М., Фигуровская В.Н. Влияние поверхностно-активных веществ и внешних условий на комплексообразование эрбия с 5-Вг-ПААФ // Вестник Московского Университета. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 2.
18. Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние ПАВ различной природы на спектрофотометрические характеристики комплекса лантана с арсеназо III // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2018. Т. 8. Вып. 4. С. 412–419. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-412-419
19. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование и гель-экстракция галлия с пирокатехиновым фиолетовым в расслаивающихся системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2017. Т. 7. Вып. 1. С. 39-48.
20. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуолом S в присутствии катамина АБ // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2018. Т. 8. Вып. 1. С. 39–53.
21. Слободана В.Ш., Манешина И.В., Кожеевникова А.В. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Fe(III) и Sm (III) с ксиленоловым оранжевым в присутствии различных поверхностно-активных веществ // Вестник Удмуртского университета. 2006. № 8. С.199.
22. Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю., и др. Растворимость в системах вода – катамин-АБ – хлориды щелочных металлов или аммония // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290-293. DOI: 10.7868/S0044457X13020141
23. Денисова С.А., Леснов А.Е., Чухланцева Е.Ю. Экстракция фотометрических реагентов в системе вода – катамин АБ – хлорид натрия // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2013. Вып. 1 (9). С. 47–54.
24. Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю., и др. Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония” // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 4. С. 361-366. DOI: 10.15372/KhUR20150405
25. Елохов А.М., Богомолов Н.В., Денисова С.А., и др. Фазовые равновесия и экстракция катионов металлов в системах на основе синергетических смесей бис(алкилполиоксиэтилен) фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. № 2. С. 206–210.
26. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.

References

1. The Application of Green Solvents in Separation Processes / F. Pena-Pereira, M. Tobiaszewski (ed.). Elsevier, 2017. 540 p.
2. Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase and extraction equilibriums in aqueous segregable systems with protolytic interaction // Journal of Analytical Chemistry. 2015. V. 70. N. 6. P. 563-576. DOI 10.1134/S1061934815040140.
3. Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase equilibria and distribution of elements in water - antipyrine - organic acid systems // News of Altai State University. 2003. N 3 (29). P. 28-36. (In Russ.).
4. Petrov B.I., Denisova S.A., Lesnov A.E., Shestakova G.E. Interphase distribution of some elements in the water - antipyrine - naphthalene-2-sulfonic acid system // Izvestiya vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya. 1999. V. 42, N 1. P. 21-23. (In Russ.).
5. Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase equilibria and distribution of elements in water – diantipyrylmethane or its derivative – organic acid systems // News of Altai State University. 2004. N 3 (33). P. 30-37. (In Russ.).
6. Petrov B.I., Denisova S.A., Lesnov A.E., Yakovleva T.P. Use of the aqueous biphasic diantipyrylmethane-2-naphthalenesulfonic acid system for the extraction of some metal ions // Journal of analytical chemistry. 1998. V. 53, N 3. P. 254-257.
7. Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., Fujiwara I., Tagashira S. Ion-pair formation of a copper(II)-amine complex with an anionic surfactant and the recovery of copper(II) from ammonia medium by the surfactant-gel extraction method // Analytical sciences. 2004. V. 20, Is. 1. P. 235-237.
8. Lesnov A.E., Denisova S.A., Kudryashova O.S., Chepkasova A.V., Kataeva E.Y., Mokhnatkina N.N. Use of Water – Surfactant – Salting-out agent Stratifying Systems for Extraction Purposes // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. V. 83, № 8. P. 1485-1488.
9. Ojeda C.B., Rojas F.S. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2009. V. 3941, № 3. P. 759–782.
10. Savvin S.B., Chernova R.K., Kudryavtseva L.M. Micellar reactions in spectrophotometric analysis // J. analyte. chemistry. 1979. V. 34, N 1. P. 66. (In Russ.).
11. Shtykov S.N. Surfactants in the analysis. Main achievements and tendencies of development // J. analyt. chemistry. 2000. V. 55, N 7. P. 679. (In Russ.).
12. Shtykov S.N., Goryacheva I.Yu., Shtykov L.S. Micelles and Microemulsions in Separation and Concentration // J. analyt. chemistry. 2003. V. 58, N. 7. P. 732.
13. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Surfactant gel extraction", Bulletin of Perm University. Series "Chemistry", no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).
14. Denisova S.A., Lesnov A.E., Ostanina N.N. Extraction of metals in a water – Potassium bis-(alkylpolyoxyethylene)phosphate – ammonium sulfate system with various photometric reagents // Journal of Analytical Chemistry, 2018. V. 73, N. 5. P. 427–431.

15. Chukhlantseva E.Yu., Denisova S.A., Lesnov A.E. Extraction of metal ions by photometric reagents in the water – katamine AB – ammonium nitrate system // Bulletin of Perm University. Series "Chemistry", 2018. V. 8. N. 3. pp. 300–308. DOI: 10.17072 / 2223-1838-3-300-308. (In Russ.).
16. Ivanov V.M., Dashdendav B., Figurovskaya V.N. Complexation of lanthanum (III) and terbium (III) with 5-Br-PAAF in the presence of surfactants // Zh. analyte chemistry. 2001. V. 56, N. 1. P. 23. (In Russ.).
17. Dashdendev Burmaa, Ivanov V.M., Figurovskaya V.N. The influence of surfactants and external conditions on the complexation of erbium with 5-Br-PAAF // Moscow University Herald. Ser. 2. Chemistry. 2000. V. 41. N 2. (In Russ.).
18. Denisova S.A., Lesnov A.E. Effect of surfactants of various nature on the spectrophotometric characteristics of the lanthanum complex with arsenazo III // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2018. V. 8. N 4. P. 412–419. DOI: 10.17072 / 2223-1838-2018-4-412-419 (In Russ.).
19. Denisova S.A., Lesnov A.E. Complexation and gel extraction of gallium with pyrocatechol violet in exfoliating water - surfactant - inorganic desalter systems // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2017. V. 7. N 1. P. 39-48. (In Russ.).
20. Denisova S.A., Lesnov A.E. Complexation of copper (II), aluminum and zirconium ions with chromazurol S in the presence of catamine AB // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2018. V. 8. N 1. P. 39–53. (In Russ.).
21. Slobodan V.Sh., Maneshina I.V., Kozhevnikova A.V. Spectrophotometric study of the complexation of Fe (III) and Sm (III) with xylenol orange in the presence of various surfactants // Bulletin of Udmurt University. 2006. N 8. P.199. (In Russ.).
22. Kudryashova O.S., Bortnik K.A., Chukhlantseva E.Yu., Denisova S.A., Lesnov A.E. Solubility in the Water – Catamine AB – (Alkali Metal or Ammonium Chloride) Systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. V. 58, N. 2. P. 250-252. DOI: 10.1134/S0036023613020149
23. Denisova S.A., Lesnov A.E., Chukhlantseva E.Yu. Extraction of photometric reagents in the water - katamin AB - sodium chloride system // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2013. N 1 (9) P. 47-54. (In Russ.).
24. Lesnov A.E., Denisova S.A., Chukhlantseva E.Yu., Zabolotnykh S.A., Ostanina N.N. Gel extraction of thiocyanate metal complexes in “water - katamin AB - potassium chloride” and “water - oxyphos B - ammonium sulfate” exfoliating systems // Chemistry for Sustainable Development. 2015. V. 23. N 4. P. 361-366. DOI: 10.15372 / KhUR20150405 (In Russ.).
25. Elokhov A.M., Bogomolov N.V., Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Phase equilibria and extraction of metal cations in the systems based on synergistic mixtures of potassium bis(alkylpolyoxyethylene)phosphate and alkylbenzyltrimethylammonium chloride // Russian Chemical Bulletin. 2018. V. 67, N. 2. 3. 206–210.
26. Lurie Yu.Yu. Handbook of analytical chemistry. M.: Chemistry, 1979. 480 p. (In Russ.).

Об авторах

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедр
аналитической химии и экспертизы,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
sw.denisova@yandex.ru

Леснов Андрей Евгеньевич,
доктор химических наук, профессор ка-
федры экологии,
Пермский государственный аграрно-
технологический университет.
614000, г. Пермь, ул. Петропавловская, 23,
Лаборатория органических комплексооб-
разующих реагентов, Институт техниче-
ской химии Уральского отделения Россий-
ской академии наук,
ул. Академика Королева, 3, Пермь, Рос-
сийская Федерация, 614013.
lesnov_ae@mail.ru

About the authors

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
Candidate of Chemical Sciences, Associate
Professor, Department of Analytical Chemis-
try and Expertose.
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
sw.denisova@yandex.ru

Lesnov Andrey Evgenevich.
Doctor of Chemical Sciences, Professor of
Ecology Department, Perm State Agro-
tekhnological Universite,
Petropavlovskaya st., 23, Perm, Russia,
614000.
Laboratory of organic complexing agents, In-
stitute of Technical Chemistry Ural Branch of
the Russian Academy of Sciences,
Academic Korolev st., 3, Perm, Russia,
614013.
lesnov_ae@mail.ru

Информация для цитирования

Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние катамина АВ на комплексообразование лантана и тулия с ксиленоловым оранжевым // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 28–38. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-28-38.
Denisova S.A., Lesnov A.E. Vliianie katamina AB na kompleksoobrazovanie lantana i tu-liia s ksilenolovym oranzhevym [Effect of catamine AB on complex formation of lanthanum and thulium with xylenol orange] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 28–38 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-1-28-38.

УДК 543.632.9

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-39-49

Ю.Б. Ельчищева¹, М. С. Салтыкова¹, Л.Г. Чеканова²¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия,²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЦИЛГИДРАЗИНОВ НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследованы физико-химические свойства (растворимость, кислотно-основные равновесия, гидролитическая устойчивость в щелочных средах, поверхностная активность и устойчивость пенообразования) диацилгидразинов неопентановой кислоты – динеопентаноилгидразина (ДНГ) и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина (НБГ), необходимые для оценки их применения в качестве реагентов в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

Ключевые слова: диацилгидразины; концентрирование; ионная флотация; собиратель; цветные металлы

Y.B. Elchishcheva, M.S. Saltykova, L.G. Chekanova

¹Perm State National Research University, Perm, Russia²Federal State Budgetary Institution of Science Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NON-PENTANE ACID DIACYL HYDRAZINES

The physicochemical properties (solubility, acid-base balances, resistance to hydrolysis in alkaline media, surface activity and stability of foaming) of diacylhydrazines of neopentanoic acid: dineopentanoylhydrazine (DNG) and 1-neopentanoyl-2-benzoylhydrazine (NBG), which are required, were investigated. its use as a reagents in the processes of concentration of non-ferrous metal ions.

Keywords: diacylhydrazines; concentration; ionic flotation; collector; non-ferrous metals

Введение

Гидразиды карбоновых кислот (ГКК), диацилгидразины (ДАГ) известны более 100 лет [1]. Благодаря наличию гидразидной группы $C(O)NHN$ ГКК и ДАГ являются полидентатными лигандами, образующими прочные внутрикомплексные соединения с ионами d-элементов. Указанные реагенты оказались эффективными в процессах концентрирования и разделения ионов цветных металлов ионной флотацией [2,3], осаждением [4], экстракцией [5] и как собиратели при флотации KCl из руд [6].

Показано, что многие из исследуемых органических реагентов (гидразиды, диацилгидразины, оксиэтиленгидразиды, диалкилгидразиды) обладают выраженными собирательными свойствами по отношению как к рудным, так и нерудным минералам, например, могут быть альтернативными собирателями сульфидов цветных металлов из труднообогатимых руд [7].

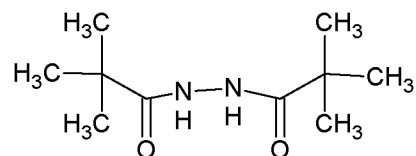
Одним из возможных вариантов модификации реагентов на основе производных гидразина является замена углеводородного радикала нормального строения на разветвленный радикал неокрбоновой кислоты. Можно ожидать, что ценными свойствами, которыми обладают эти кислоты, будут обладать и функционализированные производные, полученные на их основе.

В работе [8] исследованы физико-химические свойства новых производных трет-карбоновой кислоты Versatic 10 – гидразида, N',N'-диметилгидразида, 1,2-диацилгидразина, амида, N',N'-диэтил- и N',N'-дибутиламида, необходимые для оценки их в

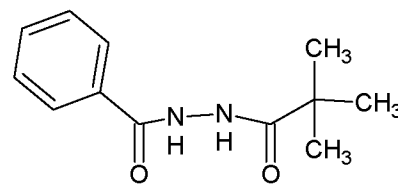
качестве реагентов для концентрирования ионов цветных металлов. По сравнению с аналогами на основе n-алифатических и алициклических кислот, изученные реагенты более устойчивы к гидролизу и окислению, хорошо совместимы с углеводородными растворителями.

Поэтому целью настоящей работы являлось изучение физико-химических свойств динеопентаноилгидразина (ДНГ) и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина (НБГ) с целью определения возможности применения реагентов в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

Изучаемые реагенты можно представить следующей формулой:



динеопентаноилгидразин (ДНГ)



1-неопентаноил-2-бензоилгидразин (НБГ)

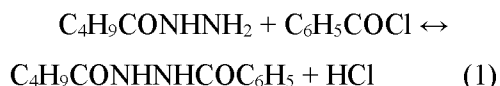
Экспериментальная часть

1. Синтез реагентов

Симметричные и несимметричные 1,2-диацилгидразины общей формулы

$R_1C(O)NHNHC(O)R_2$, где R_1 - трет- C_4H_9 , R_2 - трет- C_4H_9 , C_6H_5 получали взаимодействием в пиридине эквимольных количеств гидразидов и хлорангидридов соответствующих кислот [9]. Например, НБГ получали при взаимодействии гидразида неопентановой

кислоты с хлорангидридом бензойной кислоты (1):



Полученные соединения очищали от пиридина промыванием холодной водой, перекристаллизовывали из смеси этанол : вода (1:2).

Выход продуктов составил 60–65 %. Индивидуальность и чистота реагентов подтверждена данными ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии, элементным и анализом на содержание основного вещества.

2. Реактивы и приборы

В работе использовали этанольные растворы ДНГ и НБГ с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; растворы гидроксида калия (моль/л: 1,0; 0,1; 0,01); раствор хлороводородной кислоты (0,01 моль/л), раствор азотной кислоты (1,0 моль/л); растворители: этиловый спирт, гексан, толуол.

Для получения УФ-спектров и нахождения оптической плотности применяли спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения pH измеряли на pH-метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Показатель преломления определяли на рефрактометре RE40D (MettlerToledo, Япония).

3. Физико-химические свойства

ДНГ и НБГ

Круг исследований ДАГ ограничен растворимостью полученных реагентов. Известно, что для гидрометаллургии практический интерес представляют флотореагенты и экстрагенты, растворимость которых в соответствующих растворителях достаточно велика (не менее 0,03–0,1 моль/л) [10]. В качестве растворителей флотореагентов обычно используют воду, растворы кислот или щелочей, а экстрагентов – несмешиваемые с водой органические растворители (углеводороды, кислородсодержащие соединения или их смеси). Именно этими соображениями был обусловлен выбор растворителей для ДАГ.

Растворимость соединений в этиловом спирте исследовали рефрактометрическим методом. Для этого растворитель массой 0,5 г насыщали реагентом. Полученные растворы термостатировали при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Определяли показатель преломления жидкой фазы, строили график зависимости «показатель преломления – концентрация раствора, %» и по перегибу на кривой насыщения определяли растворимость в соответствующем растворителе (рис. 1).

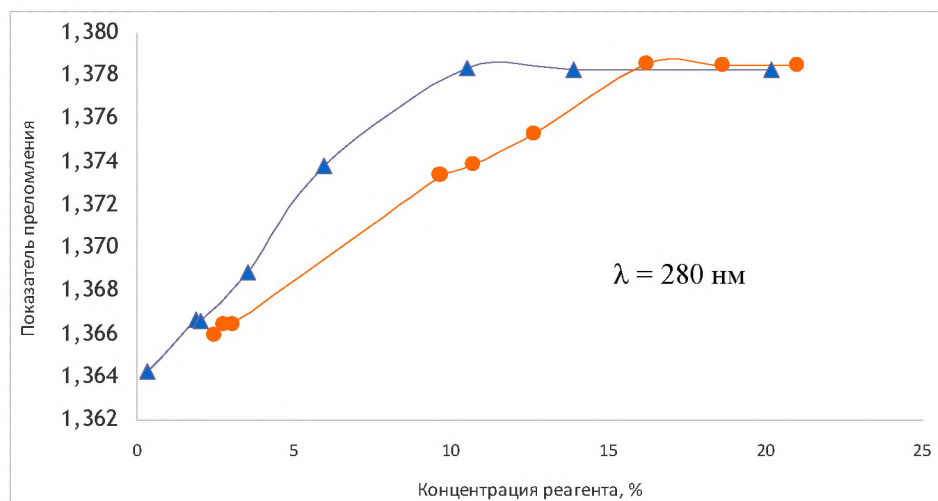


Рис. 1. Зависимость показателя преломления от концентрации реагентов в этиловом спирте;
1 – НБГ, 2 – ДНГ

Растворимость реагентов в 0,1 моль/л растворе КОН определяли спектрофотометрическим методом [11]. Для этого строили

спектры поглощения реагентов. В качестве примера на рис. 2 представлен спектр поглощения НБГ на фоне холостого опыта.

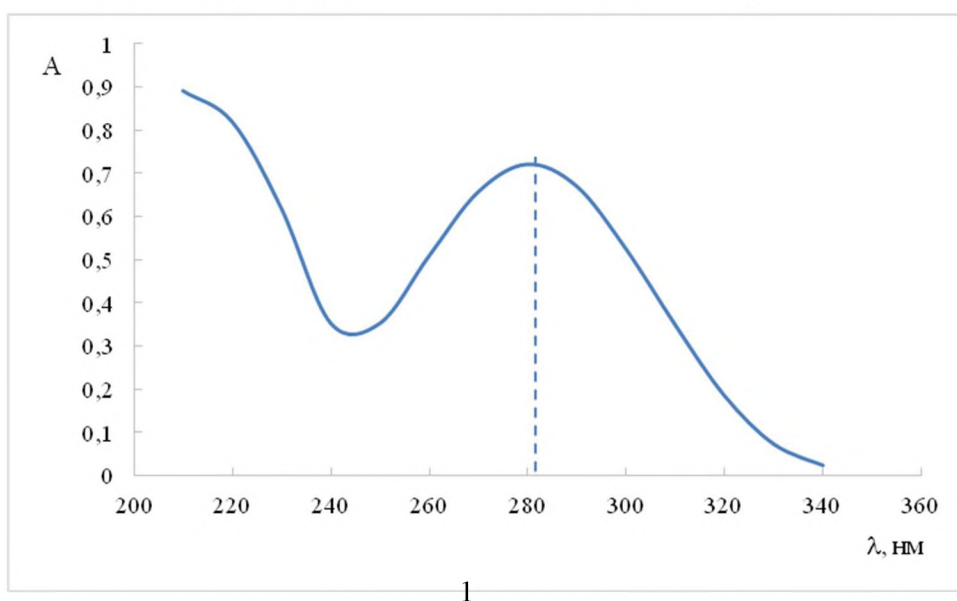


Рис. 2. Спектр поглощения НБГ в 0,1 моль/л КОН; $C_{\text{НБГ}} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см

При оптимальной длине волны строили градуировочные графики, по которым

определяли концентрации реагентов после насыщения в 0,1 моль/л растворе КОН (рис. 3).

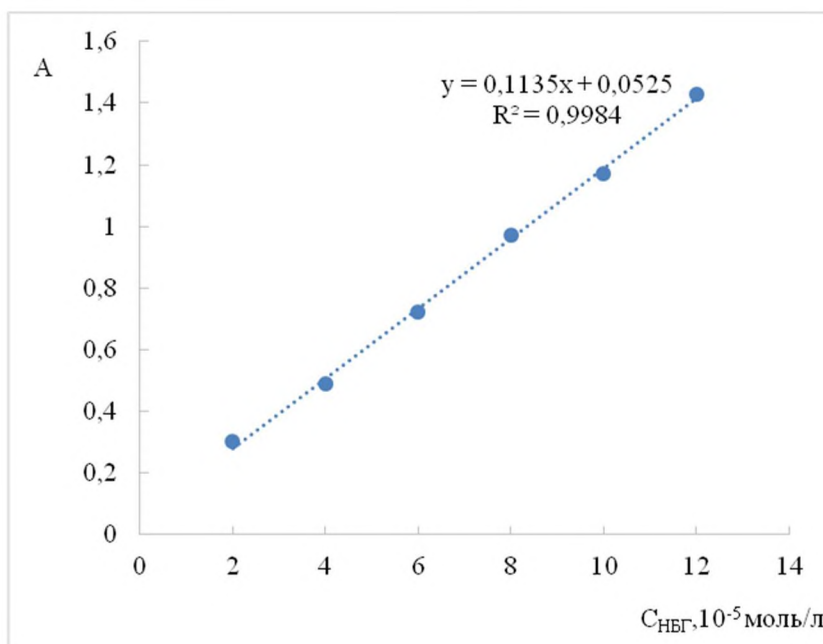


Рис. 3. Градуировочный график для определения растворимости НБГ в 0,1 моль/л растворе КОН; $C_{\text{НБГ}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; $\lambda = 280 \text{ нм}$; $l = 1 \text{ см}$

Растворимость ДНГ и НБГ в гексане, толуоле и воде определяли гравиметрическим методом. Для этого растворы насыщали при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в термостате в течение 24 ч. После фильтрования аликвоты (1,0 мл) растворов реагентов упаривали в сушильном шкафу в стеклянных бюксах при температуре $(105 - 110)^\circ\text{C}$ и доводили до постоянного веса. Расчет растворимости S (г/л) проводили по формуле

$$S = (m_2 - m_1) \cdot 1000, \quad (2)$$

где m_1 – масса пустого бюкса, г;

m_2 – масса бюкса с веществом, г.

Результаты всех исследований представлены в табл. 1, на основе которой можно сделать вывод, что ДНГ лучше растворяется в обычных растворителях, чем НБГ. Это можно объяснить наличием в молекуле НБГ ароматического радикала. Оба реагента не растворимы в гексане, плохо растворимы в толуоле и воде, хорошо растворяются в этиловом спирте и в 0,1 моль/л

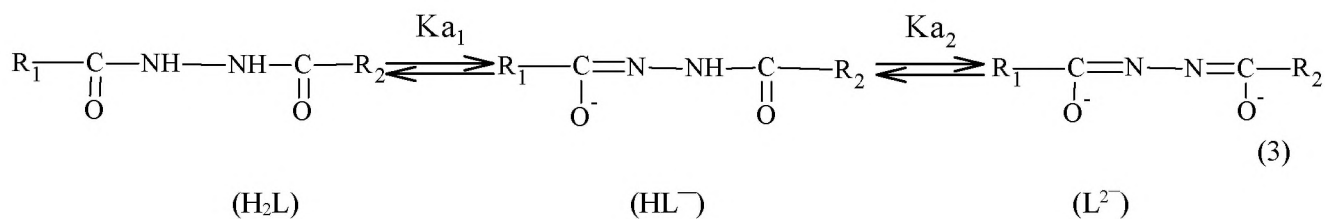
растворе щелочи. Поэтому можно предположить, что данные реагенты можно использовать в процессах ионной флотации.

Таблица 1

**Растворимость ДНГ и НБГ
в некоторых средах при 20°C**

Соединение	Растворимость, моль/л (г/л)			
	0,1М КОН	EtOH	H ₂ O	толуол
ДНГ	0,11 (21,34)	0,81 (162,40)	$4,34 \cdot 10^{-2}$ (8,70)	$5,49 \cdot 10^{-3}$ (1,10)
НБГ	0,07 (16,27)	0,48 (104,90)	$9,09 \cdot 10^{-3}$ (2,00)	$4,55 \cdot 10^{-3}$ (1,00)

ДАГ являются слабыми кислотами, характеризующимися константами кислотной диссоциации K_{a1} и K_{a2} (уравнение 3) [12].



Для определения констант кислотной ионизации был использован спектрофотометрический метод [13]. Были построены спектры поглощения растворов ДНГ и НБГ в кислых, нейтральных и щелочных средах

(рис. 4, 5). Спектры реагентов в разных средах достаточно отличаются, что подтверждает наличие в растворах соединений кислотно-основных равновесий.

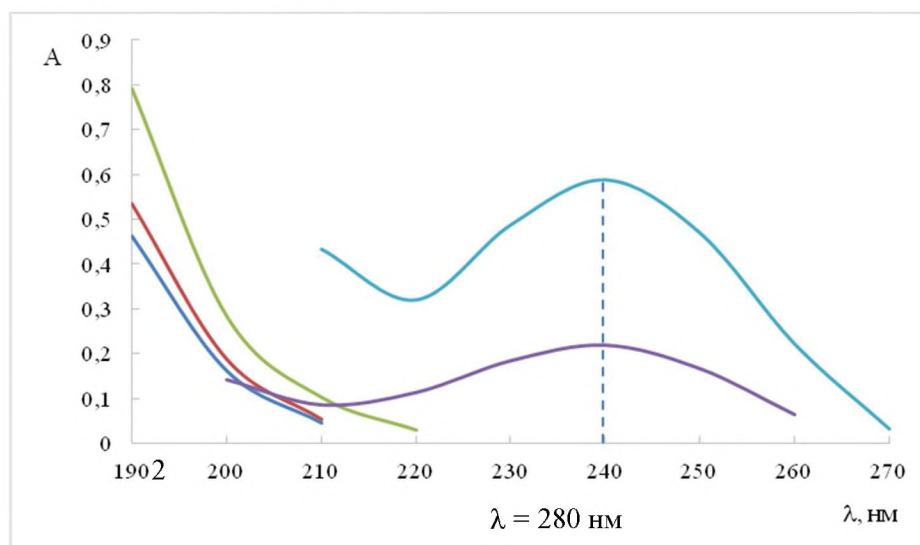


Рис. 4. Спектры поглощения раствора ДНГ в воде в зависимости от pH; $C_{\text{ДНГ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1$ см; 1 – pH 4,1; 2 – pH 5,7; 3 – pH 7,0; 4 – pH 11,2; 5 – pH 13,1 (использовали растворы КОН и HCl)

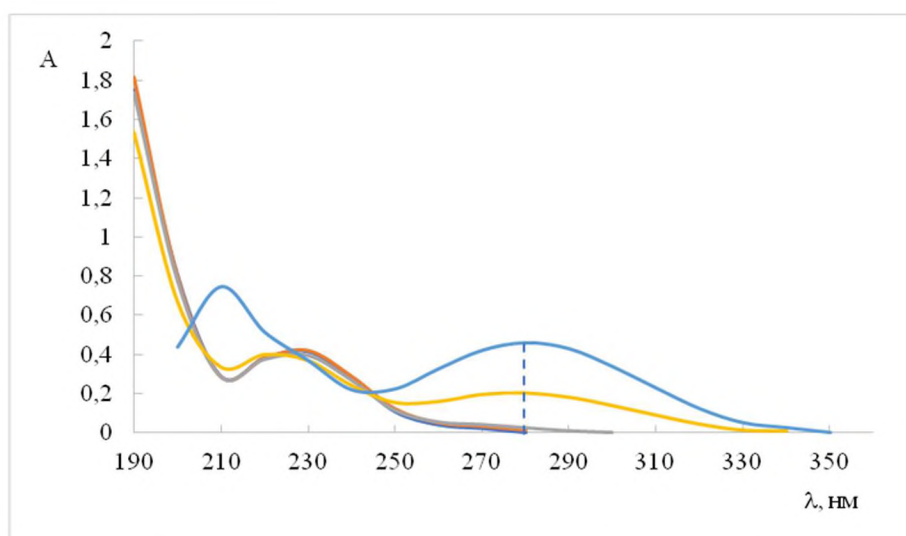


Рис. 5. Спектры поглощения раствора НБГ в воде в зависимости от pH; $C_{\text{НБГ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1$ см; 1 – pH 3,7; 2 – pH 5,9; 3 – pH 7,4; 4 – pH 9,8; 5 – pH 13,1 (использовали растворы КОН и HCl)

Для расчета значений pK_a ДНГ и НБГ были изучены зависимости оптических плотностей

растворов реагентов от значений pH среды при оптимальной длине волны (рис. 6, 7)

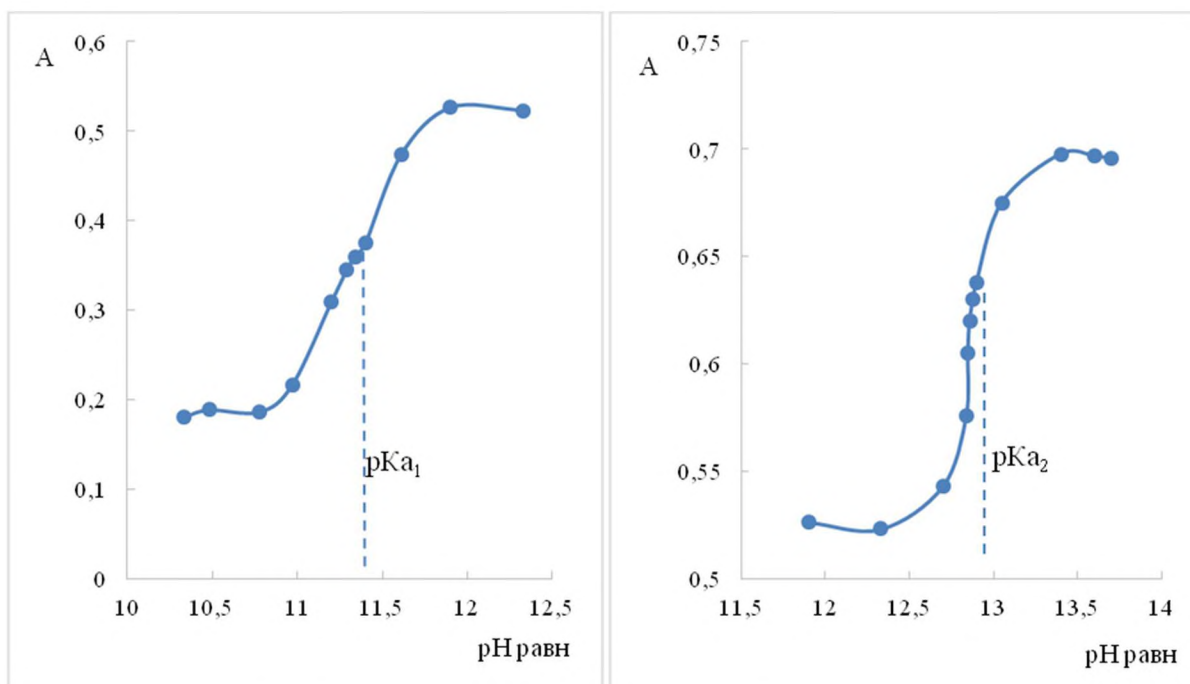


Рис. 6. Зависимость оптической плотности (A) раствора ДНГ в воде от $pH_{равн}$;
 $C_{ДНГ} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 240$ нм; $l = 1,0$ см

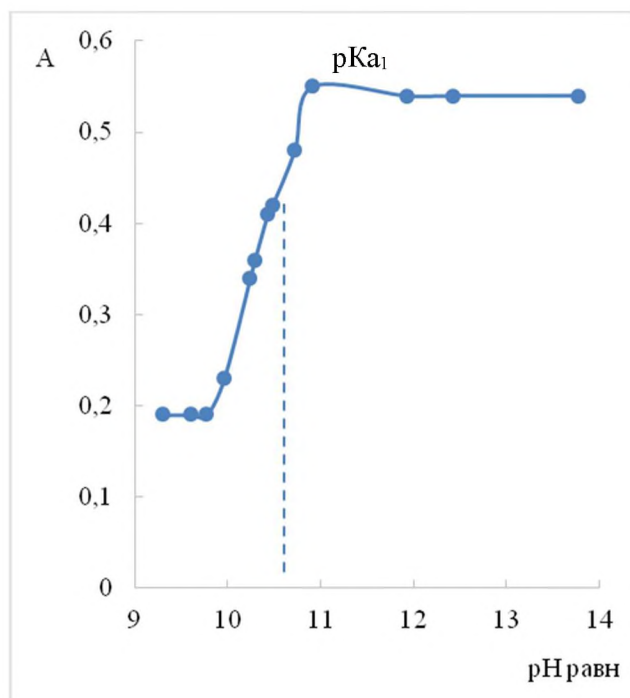


Рис. 7. Зависимость оптической плотности (A) раствора НБГ в воде от $pH_{равн}$;
 $C_{НБГ} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 280$ нм; $l = 1,0$ см

Полученные значения pK_a реагентов свидетельствуют о том, что исследуемые ДАГ являются слабыми кислотами (табл. 2). В растворе НБГ не была определена pK_{a2} , поэтому можно предположить, что значения K_{a1} и K_{a2} достаточно близки.

Таблица 2

**Значения K_a соединений
 $RC(O)NHNHC(O)C_4H_9$**

R	pK_{a1}	pK_{a2}
трет- C_4H_9 (ДНГ)	$11,33 \pm 0,02$	$12,83 \pm 0,25$
C_6H_5 (НБГ)	$10,25 \pm 0,12$	-

Анализируя табл. 2, можно предположить, что комплексообразование реагентов с ионами металлов должно происходить в щелочной области. Поэтому следовало изучить устойчивость реагентов в щелочных растворах. Гидролитическую устойчивость определяли спектрофотометрическим методом [12]. Растворы ДНГ и НБГ с концентрацией $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л в 0,1 моль/л КОН выдерживали при комнатной температуре в течение 4 ч. Изменение концентрации реагентов определяли через 30, 60, 120, 180 и 240 мин. Далее растворы фотометрировали на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны.

Расчет степени гидролиза реагентов проводили по формуле

$$\alpha, \% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100, \quad (4)$$

где A_0 – оптическая плотность раствора ДАГ в начальный момент времени;

A_t – оптическая плотность раствора ДАГ после термостатирования.

Зависимость степени гидролиза от времени выдерживания раствора ДНГ представлена в

таблице 3, из которой следует, что реагент достаточно устойчив к гидролизу.

Таблица 3

**Степень гидролиза (α , %) ДНГ в 0,1 моль/л
КОН во времени
($C_{\text{ДНГ}} = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 228$ нм; $t = 22^\circ\text{C}$)**

Соединение	Степень гидролиза (%) от времени выдерживания, мин				
	30	60	120	180	240
ДНГ	4,99	7,35	8,40	8,74	10,38

В отличие от ДНГ, концентрация НБГ в течение 4 ч практически не изменялась. Степень гидролиза НБГ через 4 ч составила всего 0,25 %.

Одной из характеристик, позволяющих установить возможность применения вещества в качестве флотореагента, является его способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость – газ [14]. Адсорбцию ДНГ и НБГ на границе раздела вода – воздух изучали стагмометрическим методом [15]. Введение ДНГ и НБГ с концентрациями от $7,8 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (по 0,1 моль/л КОН) не влияет на значения поверхностного натяжения в сравнении с фоновым раствором. Поэтому можно сделать вывод, что исследуемые растворы реагентов поверхностной активностью не обладают.

Роль пены и ее свойств во флотационном процессе велика. От пены во многом зависит качество сублата [16]. На пенообразование в значительной степени влияют pH раствора и температура [17]. Поэтому представляло интерес провести изучение устойчивости пенообразования в щелочных растворах ДНГ и НБГ. Изучение устойчивости пены во времени приведено в табл. 5 для реагента ДНГ.

Таблица 5

Устойчивость пенообразования растворов ДНГ во времени

Изменение объема пены (V, мл) от концентрации реагента во времени									
С _{ДНГ} , моль/л	τ, с								
	5	10	15	20	30	60	90	120	180
5·10 ⁻³	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,33
2,5·10 ⁻³	1,5	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,33	0,33
1,25·10 ⁻³	2,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,2	0,1	0,1	0
6,25·10 ⁻⁴	2,0	1,0	0,33	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0

Результаты исследования показали, что оба реагента образуют неустойчивые пены. Поэтому при проведении ионной флотации необходимо дополнительно вводить пенообразователь.

Библиографический список

1. Curtius T. Das Hydrazid und Azid Propionsäure und Valeriansäure // J... prakt... Chem... 1901. В. 64. S. 401–438.
2. Радушев А.В., Зубарева Г.И., Чеканова Л.Г. 1,2-Диацилгидразины как собиратели для ионной флотации металлов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1999. № 1. С. 3–6.
3. Зубарева Г.И., Адеев С.М., Радушев А.В., Гусев В.Ю. Очистка сточных вод от ионов металлов флотацией с применением гидразидов алифатических карбоновых кислот // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 1, вып. 2. С. 271–276.
4. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Ельчищева Ю.Б., Казакова Ю.В. 1,2-Дибензоилгидразин как реагент для осаждения ионов меди (II) из аммиачных растворов // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, № 7. С. 1090–1093.
5. Радушев А.В., Гусев В.Ю., Богомазова Г.С., Кичигин В.И. Экстракция меди из железосодержащих растворов с гидразидами нафтенных кислот // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1999. № 6. С. 28–30.
6. Радушев А.В., Тетерина Н.Н., Адеев С.М., Гусев В.Ю. Гидразиды карбоновых кислот как собиратели хлорида калия из калийных руд // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68, вып. 1. С. 3–8.
7. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Батуева Т.Д., и др. Диалкилгидразиды, диацилгидразины и диметилалкилгидразиниевые соли. Получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 206 с.
8. Катаев А.В. Физико-химические, экстракционные и комплексообразующие свойства функционализированных трет-карбоновых кислот VERSATIC: дис. канд. хим. наук. Пермь, 2016. 141 с.
9. Греков А.П. Органическая химия гидразина. Киев: Техника, 1966. 236 с.
10. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция: Принципы и применение в металлургии. / пер. с англ. М.: Металлургия, 1983. 407 с.

11. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Леснов А.Е., Сазонова Е.А. Физико-химические свойства 1,2-диацилгидразинов – производных алифатических карбоновых кислот // Журнал общей химии. 2002. Т. 72, вып. 8. С. 1315–1319.
12. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дисс. ... канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
13. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 240–250.
14. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208с.
15. Коллоидная химия: метод. указания к выполнению лабораторных работ / Перм. ун-т; Пермь. / сост. М.Г. Щербань. 2006. 72 с.
16. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра, 1973. 384 с.
17. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Спб.: Профессия, 2004. 240 с.
4. Chekanova L.G., Radushev A.V., Elchishcheva Yu.B., Kazakova Yu.V. 1,2-Dibenzoylhydrazine as a reagent for the deposition of copper (II) ions from ammonia solutions // Zh. on chemistry 2004. T.77. № 7. P. 1090-1093.
5. Radushev A.V., Gusev V.Yu., Bogomazova G.S., Kichigin V.I. Extraction of copper from iron-containing solutions with naphthenic hydrazides // Izv. Universities. Non-ferrous metallurgy. 1999. № 6. P. 28-30.
6. Radushev A.V., Teterina N.N., Adeev S.M., Gusev V.Yu. Hydrazides of carboxylic acids as collectors of potassium chloride from potash ores // Zh. on chemistry 1995. T. 68. Vol. 1. P. 3–8.
7. Radushev AV, Chekanova L.G., Batueva, TD, Gusev, V.Yu., Nasrtdinova, T.Yu. Dialkylhydrazides, diacylhydrazines and dimethyl alkyl hydrazinium salts. Production, properties and application in the processes of concentration of metals. Ekaterinburg: Ural Branch of RAS, 2012. - 206 p.
8. Kataev A.V. Physico-chemical, extraction and complexing properties of functionalized tert-carboxylic acids VERSATIC: Diss. ... Cand. chemical sciences. Perm, 2016, 141 p.]
9. A.P. Grekov Organic chemistry of hydrazine. - Kiev: Technique, 1966. 236 p.
10. Ritchie G.M., Eshbruk A.V. Extraction: Principles and application in metallurgy. Per. from English - M.: Metallurgy, 1983. 407 p.
11. Chekanova L.G., Radushev A.V., Lesnov A.E., Sazonova E.A. Physico-chemical properties of 1,2-diacylhydrazines - derivatives of aliphatic carboxylic acids. // Journal. general chemistry. 2002. T. 72, Vol. 8. pp. 1315-1319.

References

1. Curtius T. Das Hydrazid und Azid Propionsäure und Valeriansäure // J. prakt. Chem. 1901. B. 64. S. 401–438
2. Radushev A.V., Zubareva G.I., Chekanova L.G. 1,2-Diacylhydrazines as collectors for ionic flotation of metals // Izv. Universities. Nonferrous metallurgy.-1999. № 1. S. 3-6.
3. Zubareva G.I., Adeev S.M., Radushev A.V., Gusev V.Yu. Wastewater purification from metal ions by flotation using aliphatic carboxylic acid hydrazides. Zh. on chemistry 1998. T. 1. Vol. 2. pp. 271–276.

12. Elchishcheva Yu.B. Equilibria in the complexation of 1,2-diacylhydrazines with non-ferrous metal ions: Diss. ... Cand. chemical sciences. Perm, 2008. 113 p.
13. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods of analysis. L.: Chemistry, 1986. pp. 240–250.
14. Ayvazov B.V. Workshop on the chemistry of surface phenomena and adsorption. - M.: Higher school, 1973. - 208с.
15. Colloid chemistry: method. instructions for performing laboratory work / Perm. un-t; status M.G. Scherban. - Perm, 2006. - 72 p.
16. Glembotsky V.A., Klassen V.I. Flotation. - M.: Nedra, 1973. 384 p.
17. Lange, K.R. Surfactants: synthesis, properties, analysis, application. - SPb.: Profession, 2004. 240 p.

Об авторах

Ельчищева Юлия Борисовна,
кандидат химических наук,
доцент кафедры аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
analitik1973@mail.ru

Салтыкова Марина Сергеевна,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
marinasaltykova97@icloud.com

Чеканова Лариса Геннадьевна,
кандидат химических наук,
доцент, заведующий лабораторией
органических комплексообразующих
реагентов Институт технической химии,
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
larchek.07@mail.ru

About the authors

Elchischeva Yulia Borisovna, candidate of
chemistry, Associate Professor, Department of
Analytical Chemistry and Expertise Perm State
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
analitik1973@mail.ru.

Saltykova Marina Sergeevna,
student
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
marinasaltykova97@icloud.com

Chekanova Larisa Gennad'evna,
candidate of chemistry, Associate Professor,
Head of the Laboratory of Organic Complexing
Reagents Institute of Technical Chemistry of the
Ural Branch of RAS"
614013, Perm, Korolevast., 3.
larchek.07@mail.ru

Информация для цитирования

Ельчищева Ю.Б., Салтыкова М.С., Чеканова Л.Г. Физико-химические свойства
диацилгидразинов неопентановой кислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 39–49. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-39-49.
Elchishcheva Iu.B., Saltykova M.S., Chekanova L.G. Fiziko-khimicheskie svoistva diatsilgidrazinov neopentanovoi kisloty [Physical and chemical properties of non-pentane acid diacyl hydrazines] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 39–49 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-1-39-49.

УДК 542.061

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-50-61

А.В. Станкова^{1,2}, А.М. Елохов^{2,3}

¹Институт технической химии, Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

³Естественнонаучный институт ПГНИУ, Пермь, Россия

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ – ХЛОРИД НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАРСАЗЕНА

В работе исследованы закономерности распределения ряда органических комплексообразующих реагентов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол (неонол АФ 9-12) – хлорид натрия, а также рассмотрена возможность экстракционно-спектрофотометрического определения свинца с сульфарсазеном. Определен состав образующегося комплексного соединения и его устойчивость в присутствии неонла АФ 9-12. Установлено, что методика обладает низкой чувствительностью, а использование ионных ПАВ в качестве модификаторов не имеет положительного эффекта.

Ключевые слова: неионные поверхностно-активные вещества; сульфарсазен; свинец; жидкостная экстракция; спектрофотометрия

A.V. Stankova¹, A.M. Elokhov^{2,3}

¹“Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”, Perm, Russia

²Perm State University, Perm

³Institute of Natural Science, Perm State University, Perm, Russia

METAL IONS CONCENTRATION AND DETERMINATION IN THE SYSTEM WATER – OXYETHYLATED NONILPHENOL – SODIUM CHLORIDE WITH SULFARSAZENE

In this work, the regularities of number of organic complexing agents distribution in the water – oxyethylated nonylphenol (neonol AF 9-12) –sodium chloride system are investigated, and method for lead extraction-spectrophotometric determination with sulfarsazene is proposed. The composition of complex compound and its stability in neonol AF 9-12 presence are determined. It is established that method has low sensitivity, and use of ionic surfactants as modifiers does not have a positive effect.

Keywords: nonionic surfactants; sulfarsazene; lead; liquid-liquid extraction; spectrophotometry

Введение

Неионные оксиэтилированные поверхностно-активные вещества нашли широкое применение в экстракционных методах концентрирования ионов металлов и органических веществ. Образование расслаивающихся смесей возможно вследствие нагревания водного раствора ПАВ до определенной температуры (точки помутнения) [1, 2], высаливания действием неорганических солей [3, 4] или углеводов [5, 6]. При этом используемое ПАВ может концентрировать ионы металлов в виде комплексных соединений с органическими реагентами [7, 8], а в слабокислых средах – в виде галогенидных [9] или тиоцианатных ацидокомплексов [10] по гидратно-сольватному механизму. Простота осуществления экстракции, возможность автоматизации, минитюаризации процесса, а также возможность сочетания со спектрофотометрическими [3, 7, 11], атомно-абсорбционными [1, 12, 13] и хроматографическими [6, 14] методами определения различных по природе веществ обуславливает активное развитие методов анализа природных и промышленных объектов с применением неионных ПАВ.

Наибольшее распространение в практике мицеллярной экстракции получили оксиэтилированные алкилфенолы – оксиэтилированные октилфенолы (Triton Series и препараты серии ОП общей формулой $C_8H_{17}C_6H_4O-(CH_2CH_2O)_mH$, где m – степень оксиэтилирования) [15, 16] и оксиэтилированные нонилфенолы (неонолы, PONPE общей формулой $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_mH$) [17, 18]. Настоящая работа является продолжением исследования направлений использования технических ок-

сиэтилированных нонилфенолов (неонолов) в жидкостной экстракции и посвящена разработке экстракционно-фотометрической методики определения металлов в присутствии органических реагентов.

Объекты и методы исследования

В работе использованы:

1. Неонол АФ-9-12 (ТУ 2483-077-05766801-98, оксиэтилированный нонилфенол $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{12}H$, основного вещества не менее 98 %)

2. Хлорид натрия квалификации «ч.д.а»

3. Органические комплексообразующие реагенты: арсеназо I, арсеназо III, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, нитрозо-R-соль, сульфарсазен, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, метиленовый голубой, ксиленоловый оранжевый, хромазурол S, эриохром черный Т, бриллиантовый зеленый, дитизон; хромпиразол-I, торон, алюминон, хромовый темно-синий. Растворы с концентрацией 10^{-3} М готовили растворением навески реагента в дистиллированной воде или этаноле. Раствор сульфарсазена 10^{-4} М готовили разбавлением раствора 10^{-3} М.

4. Нитрат свинца, сульфаты кадмия, марганца и цинка квалификации «х.ч» Растворы солей с концентрацией 10^{-3} М готовили растворением навески солей в воде. Раствор с концентрацией 10^{-4} М готовили разбавлением раствора 10^{-3} М.

Экстракцию при 60°C осуществляли в градуированных пробирках с притертой пробкой. Подготовленную смесь общим объемом 20 мл и содержащую 3,0 г хлорида натрия, 4 мл раствора ПАВ (250 г/л), необходимые объемы раствора реагента, при необходимости раствора соли металла, перемешивали до полного

растворения хлорида натрия, затем выдерживали в термостате до установления равновесия, после чего пробирку охлаждали проточной водой и отделяли водную фазу.

Спектры светопоглощения регистрировали на приборе СФ-2000 в кварцевых или стеклянных кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, измерение оптической плотности при разработке спектрофотометрической методики осуществляли на приборе ЮНИКО-1201 в стеклянных кюветах.

Исследования состава комплексного соединения и его устойчивости осуществляли стандартными спектрофотометрическими методами, подробно описанными в литературе [19].

Результаты и их обсуждение

Фазовые равновесия и экстракция галогенидных ацидокомплексов ионов металлов в системе вода – неонол АФ 9-12 – хлорид натрия при 60°C изучены ранее [9, 20]. С целью определения возможности применения указанной системы для экстракционно-фотометрического определения металлов методом добавок исследовано межфазное распределение ряда органических комплексообразующих реагентов (табл. 1). С коэффициентами распределения выше 100 в фазу ПАВ концентрируется ряд трифенилметановых красителей (бриллиантовый зеленый, хромазурол S) и азокрасителей (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, сульфарсазен, эриохром четный Т, хромовый темно-синий).

Таблица 1

Распределение органических реагентов системе вода – неонол АФ 9-12– NaCl при 60°C

Краситель	Максимум светопоглощения, нм	Степень извлечения, %	Коэффициент распределения
Арсеназо I	505	41,3	6
Арсеназо III	560	39,6	6
Пиридилазонафтол	465	98,3	519
Нитрозо-R-соль	370	16,5	2
Сульфарсазен	438	93,8	147
Пиридилазорезорцин	442	95,5	192
Метиловый голубой	661	73,5	25
Ксиленоловый оранжевый	576	4,4	0,4
Хромазурол S	464	98,3	507
Эриохром четный Т	547	92,9	129
Бриллиантовый зеленый	619	98,1	477
Дитизон	414	71,5	23
Хромпиразол I	597	55,9	11
Торон	490	27,9	4
Алюминон	535	73,6	25
Хромовый темно-синий	550	98,5	603
Бериллон II	553	40,7	6
Метилтимоловый синий	426	74,0	26

Для дальнейших исследований в качестве органического реагента выбран сульфарсазен, который имеет высокий коэффициент распре-

деления в изученной системе и образует в слабощелочной среде достаточно устойчивые комплексы с катионами свинца, кадмия, мар-

ганца и цинка [21, 22], которые могут выступать в качестве загрязнителей природных и промышленных сточных вод и характеризуются достаточно низкими величинами ПДК.

С целью установления возможности использования реакции комплексообразования сульфарсазена с катионами металла для спектрофотометрического определения сняты спектры светопоглощения растворов сульфарсазена и его комплексов с исследуемыми металлами и установлено влияние неонала АФ 9-12 на спектрофотометрические характеристики образующихся комплексов. Для этого в мерные колбы на 25 мл помещали 1,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М сульфарсазена, 0,5 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора

соли соответствующего металла и доводили дистиллированной водой до метки. При исследовании влияния ПАВ на комплексообразование к полученной смеси добавляли экстракт без растворов реагента и металла и разбавляли дистиллированной водой до метки. Установлено, что введение солей свинца, цинка, кадмия приводит к образованию комплексного соединения, окрашенного в красный цвет, при этом контрастность реакции составляет 73–75 нм в зависимости от металла. Взаимодействие катионов марганца с сульфарсазеном не приводит к образованию окрашенного соединения (табл. 2).

Таблица 2

Максимумы светопоглощения растворов сульфарсазена и его комплексов с ионами металлов

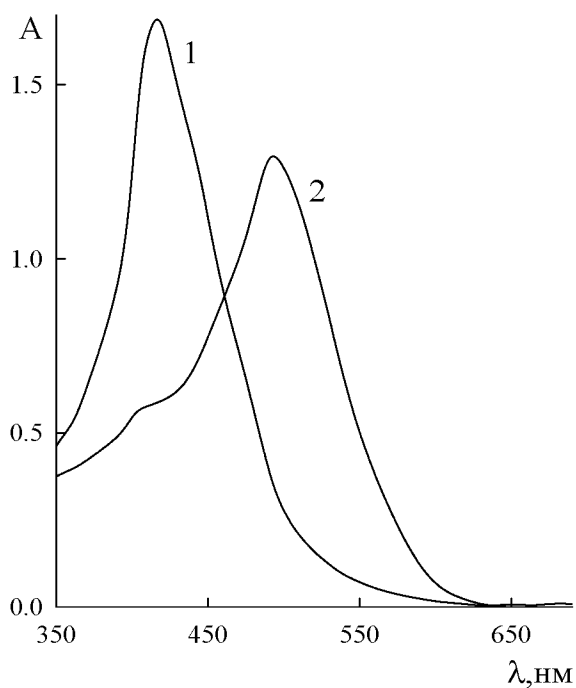
Металл	В отсутствии неонала АФ 9-12			В присутствии неонала АФ 9-12		
	$\lambda_{\text{max реaq.}}$, нм	$\lambda_{\text{max компл.}}$, нм	Δ , нм	$\lambda_{\text{max реaq.}}$, нм	$\lambda_{\text{max компл.}}$, нм	Δ , нм
Pb ²⁺	417	492	75	422	495	73
Zn ²⁺	417	489	72	422	485	63
Cd ²⁺	417	490	73	422	496	74
Mn ²⁺	417	417	0	422	490	68

Введение неонала АФ-9-12 приводит к небольшому батохромному сдвигу (5 нм) и гипохромному эффекту для поглощения раствора сульфарсазена, вероятно, вследствие сольubilизации реагента. Для комплексов ионов свинца и кадмия с сульфарсазеном в присутствии неонала АФ-9-12 наблюдается незначительный батохромный сдвиг и гипохромный эффект, для комплекса цинка наблюдается гипсохромный сдвиг на 9 нм и гипохромный эффект. Введение неонала АФ 9-12 приводит к появлению максимума светопоглощения комплекса сульфарсазена с марганцем, контрастность реакции при этом составляет 68 нм.

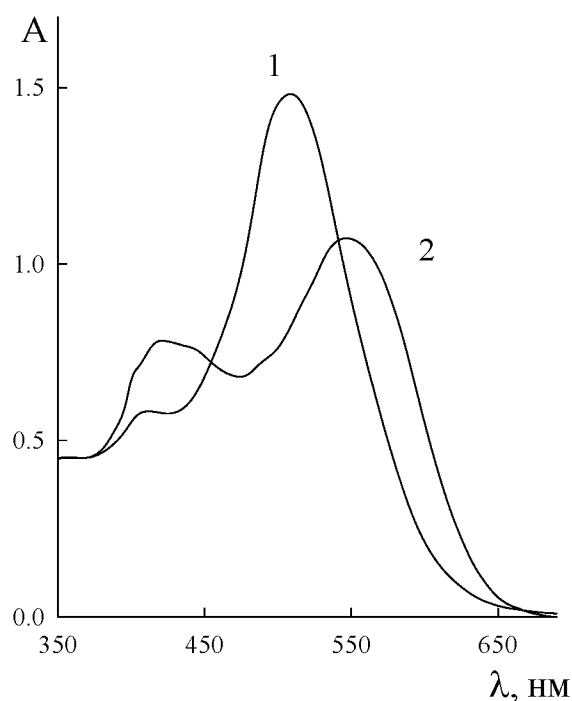
Для дальнейших исследований выбран свинец, являющийся одним из наиболее токсичных элементов, встречающихся в природных водах и имеющий достаточно низкую величину предельно-допустимой концентрации в водах рыбохозяйственного и культурно-бытового назначения. В связи с тем, что неонал АФ-9-12 негативно сказывается на спектрофотометрических характеристиках комплекса свинца с сульфарсазеном, предпринята попытка введения ионных ПАВ в различной концентрации, так как в ряде случаев возможно увеличение контрастности и чувствительности реакции за счет межмолекулярных взаимодействий с участием поверхностно-активных веществ.

Изучено влияние катамина АБ (катионный ПАВ, хлорид алкилбензилдиметиламмония), оксифоса Б (анионный оксиэтилированный ПАВ, бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия) и неонола АФ-9-12 в концентрациях от 0,1 до 200,0 г/л. Для этого в мерную колбу на 25 мл помещали 1,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора сульфар-

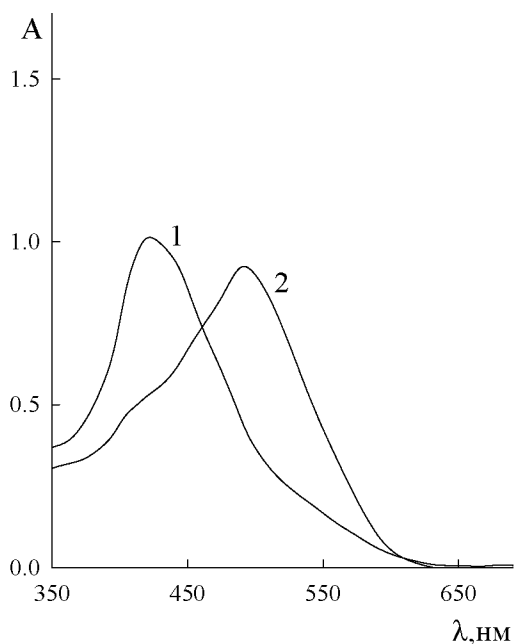
сазена, 0,5 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора соли соответствующего металла, раствор ПАВ для создания нужной концентрации и довели дистиллированной водой до метки. Спектры светопоглощения регистрировали на приборе СФ-2000 в стеклянных кюветах на 1 см.



а



б



в

Рис. 1. Спектры светопоглощения растворов сульфарсазена (1) и комплексного соединения сульфарсазена со свинцом (2) без ПАВ (а) в присутствии 5 г/л катамина АБ (б) и 200 г/л неонола АФ 9-12 (в) ($C_{\text{Рб}} = C_{\text{Р}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см, СФ-2000)

Анионный ПАВ оксифос Б практически не влияет на светопоглощение сульфарсазена, но при введении в концентрации более 10 г/л приводит к гипсохромному сдвигу максимума светопоглощения комплекса реагента со свинцом и при 100 г/л максимум светопоглощения комплекса отсутствует вероятно вследствие разрушения комплексного соединения с сульфарсазеном и образованием растворимых соединений свинца с анионами оксифоса Б.

Введение катамина АБ в растворы сульфарсазена приводит к батохромному сдвигу максимума светопоглощения до 500–505 нм в зависимости от концентрации ПАВ. В спектре светопоглощения комплекса со свинцом в присутствии катамина АБ наблюдается два максимума светопоглощения при 416–420 нм, отвечающему поглощению сульфарсазена, и при 540–560 нм, отвечающего максимуму поглощения комплекса. Однако в целом контрастность реакции невелика (рис. 1 б).

Введение неолола АФ 9–12 приводит к выраженному гипохромному эффекту в спектре светопоглощения сульфарсазена и его комплекса со свинцом, который увеличивается с ростом концентрации ПАВ (рис. 1 а, в).

Таким образом, введение различных по природе ПАВ в большинстве случаев негативно сказываются на спектрофотометрических характеристиках образующегося комплексного соединения, поэтому использование для экстракции смесей неолола АФ-9-12 с добавками ионных ПАВ не представляет особого интереса.

Исследования показали, что окраска комплекса развивается практически мгновенно и устойчива более одного часа, что удобно для проведения экспресс-определения свинца. При

использовании раствора сульфарсазена приготовленного на 2 %-ном растворе тетрабората натрия не требуется введения буферного раствора на стадии экстракции, достаточно использования нейтрального анализируемого раствора, но перед спектрофотометрическим измерением требуется введение аммиачного буферного раствора с рН 10,13 для увеличения интенсивности окраски комплексного соединения.

Для построения градуировочного графика градуированные пробирки с притертой пробкой помещали 15 г смеси, содержащей 22,0 % NaCl, 8,0 % неолола АФ-9-12 и 70,0 % воды, 0,25; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора Pb^{2+} , перемешивали, вводили 0,25 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора сульфарсазена, довели объем до 20 мл, перемешивали и термостатировали при 60°C в течение 15–20 мин, после охлаждения до комнатной температуры экстракт отделяли, добавляли 2 мл буферного раствора (рН = 10,13), довели объем дистиллированной водой до 5 мл и измеряли оптическую плотность при 490 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см на фоне холостой пробы приготовленной аналогично без добавления раствора Pb^{2+} .

Полученный график (рис. 2) линейен в интервале содержаний свинца в экстракте $0,5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1,0–10,0 мг/л). Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения 7110 сопоставимо с литературными данными по фотометрическому определению свинца с сульфарсазеном – 7600 [23]. Воспроизводимость экстракционно-фотометрической методики определения свинца сульфарсазеном проверена методом введено-найденно. Результаты исследования представлены в табл. 3.

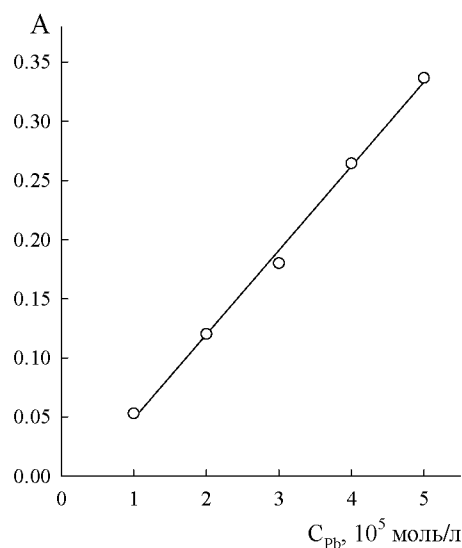


Рис. 2. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения свинца с сульфарсазеном в системе вода – неонол АФ-9-12 – NaCl ($C_R = 0,25 \cdot 10^{-6}$ моль; pH = 10,13; $\lambda = 490$ нм; $l = 1$ см; ЮНИКО-1201)

Таблица 3

Проверка воспроизводимости методом введено – найдено ($P=0,95, n=5$)

Введено Со, мг/л	Найдено Со, мг/л	$X_{cp.}$	S_r	y
5,00	5,10	4,99	0,12	0,10
	5,02			
	4,95			
	4,80			
	5,06			

Методами изомолярных серий (рис. 3 а), насыщения (рис. 3 б), билогарифмических зависимостей и Асмуса установлено, что соот-

ношение свинец : сульфарсазен равно 1 : 1, что соответствует литературным данным [83, 84, 87].

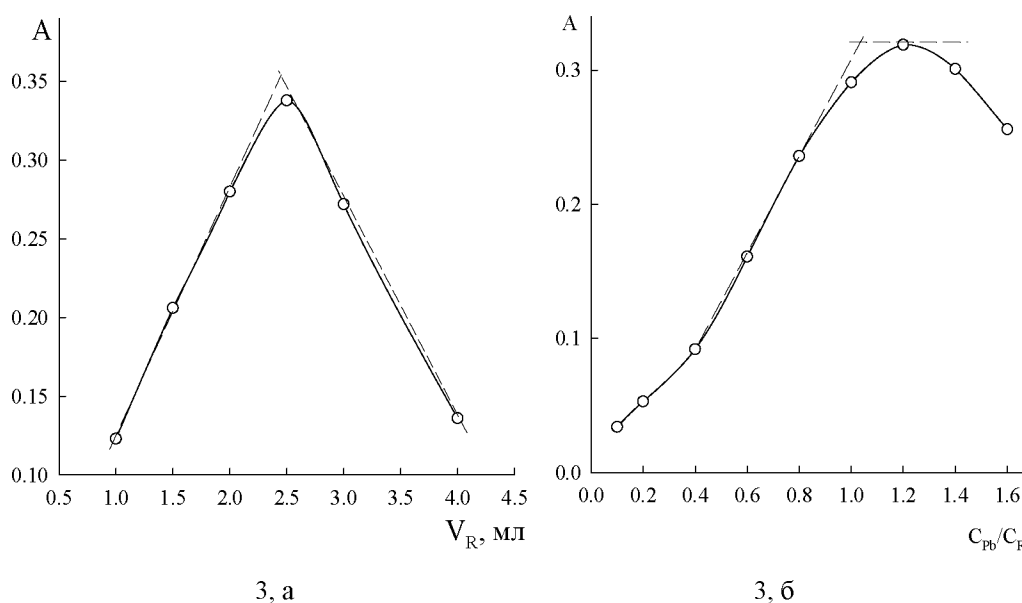


Рис. 3 Определение состава комплекса Pb^{2+} с сульфарсазеном методом изомолярных серий (а) и насыщения (б) ($C_{Pb} = C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_{Me} = 2,5$ мл; pH = 10,13; $\lambda = 490$ нм; $l = 1$ см)

Методом разбавления Бабко определена константа устойчивости комплекса свинца с сульфарсазеном (β), значение которой составило $4,33 \cdot 10^5$ ($\log \beta = 5,64$).

Проведенные исследования показали, что разработанная экстракционно-фотометрическая методика является малоперспективной в связи с отрицательным влиянием неонала АФ-9-12 на спектрофотометрические характеристики комплексного соединения, низким коэффициентом молярного светопоглощения и, следовательно, низкой чувствительностью определения. Однако представляет интерес возможность экстракционного концентрирования свинца с последующим атомно-абсорбционным или атомно-эмиссионным определением.

Список литературы

1. Citak D., Tuzen M. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry // Food and Chemical toxicology. 2010. Vol. 48, № 5. P. 1399–1404.
2. Xie S., Paau M.C., Li C.F., et al. Separation and preconcentration of persistent organic pollutants by cloud point extraction // Journal of Chromatography A. 2010. Vol. 1217, № 16. P. 2306–2317.
3. Heidarizadi E., Tabaraki R. Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations // Talanta. 2016. Vol. 148. P. 237–246.
4. Елохов А.М., Кылосова К.В., Денисова С.А. Оптимизация параметров экстракции в системах вода – моноалкилполиэтиленгликоль – хлорид металла или аммония // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т.7, №1. С. 49–57.
5. Ramalakshmi S., Ramanan R.N., Ariff A.B., et al. Liquid-liquid equilibrium of primary and secondary aqueous two-phase systems composed of sucrose + Triton X-114 + water at different temperatures // Journal of Chemical & Engineering Data. 2014. Vol. 59, №. 9. P. 2756–2762.
6. Tsai W.H., Chuang H.Y., Chen H.H., et al. Application of sugaring-out extraction for the determination of sulfonamides in honey by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection // Journal of Chromatography A. 2010. Vol. 1217, № 49. P. 7812–7815.
7. Денисова С.А., Кылосова К.В., Елохов А.М. Разработка метода экстракционно-фотометрического определения кобальта с 1-(2-пиридилазо)нафтолом // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, № 3. С. 306–313.
8. Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review // Talanta. 2013. Vol. 110. P. 202–28.
9. Stankova A.V., Elokhov A.M., Denisova S.A., et al. Extraction of chloride acido complexes of triply charged metal cations in water – oxyethylated nonylphenol – salting-out agent systems // Russian Chemical Bulletin. 2018. Vol. 67, №. 9. P. 1608–1611.
10. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., и др. Фазовые равновесия в системах вода – тиоцианат калия – синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10 // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, № 3. С. 306–313.

- го университета. Серия: Химия. 2011. № 3 (3). С. 83–87.
11. Heydari R., Hosseini M., Zarabi S. A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 150. P. 786–791.
 12. Altunay N., Gürkan R. A new cloud point extraction procedure for determination of inorganic antimony species in beverages and biological samples by flame atomic absorption spectrometry // *Food chemistry*. 2015. Vol. 175. P. 507–515.
 13. Şahin Ç. A., Efeçinar M., Şatıroğlu N. Combination of cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of nickel and manganese ions in water and food samples // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 176, № 1–3. P. 672–677.
 14. López-García I., Vicente-Martínez Y., Hernández-Córdoba M. Non-chromatographic speciation of chromium at sub-ppb levels using cloud point extraction in the presence of unmodified silver nanoparticles // *Talanta*. 2015. Vol. 132. P. 23–28.
 15. Tiwari S., Deb M.K., Sen B.K. Cloud point extraction and diffuse reflectance-Fourier transform infrared spectroscopic determination of chromium (VI): A probe to adulteration in food stuffs // *Food chemistry*. 2017. Vol. 221. P. 47–53.
 16. Su Y.D., Zhang L.J., Zhu Y.Y., et al. Determination of trace copper in water sample by flame atomic absorption spectrometry with cloud point extraction preconcentration // *Metallurgical Analysis*. 2008. Vol. 28. P. 36–38.
 17. Gürkan R., Korkmaz S., Altunay N. Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and food-stuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2016. Vol. 155. P. 38–46.
 18. Tong S., Jia Q., Song N., et al. Determination of gold (III) and palladium (II) in mine samples by cloud point extraction preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry // *Microchimica Acta*. 2011. Vol. 172, № 1–2. P. 95–99.
 19. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
 20. Elovkhov A.M., Stankova A.V., Kudryashova O.S., et al. Topological transformation of phase diagrams water – ethoxylated nonylphenols – sodium chloride systems // *Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series*. 2018. № 4(92). P. 35–40.
 21. Лукин А.М., Петрова Г.С. О новом реагенте на свинец // *Журнал аналитической химии*. 1960. Т. 15, № 3. С. 295–298.
 22. Парташникова М.З., Шафран И.Г. Сульфарсазен как комплексометрический индикатор при определении цинка, кадмия, никеля и свинца // *Журнал аналитической химии*. 1965. Т. 20, № 3. С. 313–319.
 23. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. М.: Наука, 1986. 357 с.

References

1. Citak, D. and Tuzen, M. (2010) “A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame

- atomic absorption spectrometry”, *Food and Chemical toxicology*. Vol. 48. no. 5. pp. 1399–1404.
2. Xie S., Paau, M.C., Li, C.F., Xiao, D., and Choi, M.M. (2010) “Separation and preconcentration of persistent organic pollutants by cloud point extraction”, *Journal of Chromatography A*. Vol. 1217. no. 16. pp. 2306–2317.
 3. Heidarizadi, E., and Tabaraki, R. (2016) “Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations”, *Talanta*. Vol. 148. pp. 237–246.
 4. Elokhov, A.M., Kylosova, K.V., Denisova, S.A. “Optimization of extraction parameters in water – monoalkyl polyethylene glycol – metal or ammonium chloride systems”, *Perm University Bulletin. Chemistry series*. Vol. 7. No. 1. pp. 49–57. (In Russ.).
 5. Ramalakshmi, S. Ramanan, R.N., Ariff, A.B., and Ooi, C.W. (2014) “Liquid–liquid equilibrium of primary and secondary aqueous two-phase systems composed of sucrose+ Triton X-114+ water at different temperatures”, *Journal of Chemical & Engineering Data*. Vol. 59. no. 9. pp. 2756–2762.
 6. Tsai, W.H., Chuang, H.Y., Chen, H.H., Wu, Y.W., Cheng, S.H., and Huang, T.C. (2010) “Application of sugaring-out extraction for the determination of sulfonamides in honey by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection”, *Journal of Chromatography A*. Vol. 1217. no. 49. pp. 7812–7815.
 7. Denisova, S.A., Kylosova, K.V. and Elokhov, A.M. (2017) “Development of the method of extraction-photometric determination of cobalt with 1- (2-pyridylazo) naphthol”, *Perm University Bulletin. Chemistry series*. Vol. 7. no. 3. pp. 306–313. (In Russ.).
 8. Pytlakowska, K., Kozik, V. and Dabioch, M. (2013) “Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review”, *Talanta*. Vol. 110. pp. 202–228.
 9. Stankova, A.V., Elokhov, A.M., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2018) “Extraction of chloride acido complexes of triply charged metal cations in water – oxyethylated nonylphenol – salting-out agent systems”, *Russian Chemical Bulletin*. Vol. 67. No. 9. pp. 1608–1611.
 10. Denisova, S.A., Kudryashova, OS, Lesnov, A.E. and Popova, M.A. (2011) “Phase equilibria in systems water – potassium thiocyanate – Synthanol DS-10 or Synthanol ALM-10”, *Perm University Bulletin. Chemistry Series*. no. 3 (3). pp. 83–87. (In Russ.).
 11. Heydari, R., Hosseini, M. and Zarabi, S. (2015) “A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol. 150. pp. 786–791.
 12. Altunay, N. and Gürkan, R. (2015) “A new cloud point extraction procedure for determination of inorganic antimony species in beverages and biological samples by flame atomic absorption spectrometry”, *Food chemistry*. Vol. 175. pp. 507–515.
 13. Şahin, Ç.A., Efeçinar, M. and Şatıroğlu, N. (2010) “Combination of cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of nickel and manganese ions in water and food samples”, *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 176. no. 1–3. pp. 672–677.

14. López-García, I., Vicente-Martínez, Y. and Hernández-Córdoba, M. (2015) "Non-chromatographic speciation of chromium at sub-ppb levels using cloud point extraction in the presence of unmodified silver nanoparticles", *Talanta*. Vol. 132. pp. 23–28.
15. Tiwari, S., Deb, M.K. and Sen, B.K. (2017) "Cloud point extraction and diffuse reflectance-Fourier transform infrared spectroscopic determination of chromium (VI): A probe to adulteration in food stuffs", *Food chemistry*. Vol. 221. pp. 47–53.
16. Su, Y.D., Zhang, L.J., Zhu, Y.Y. and Gan, L.H. (2008) "Determination of trace copper in water sample by flame atomic absorption spectrometry with cloud point extraction preconcentration", *Metallurgical Analysis*. Vol. 28. pp. 36–38.
17. Gürkan, R., Korkmaz, S. and Altunay, N. (2016) "Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*. Vol. 155. pp. 38–46.
18. Tong, S., Jia, Q., Song, N., Zhou, W., Duan, T., and Bao, C. (2011) "Determination of gold (III) and palladium (II) in mine samples by cloud point extraction preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry", *Microchimica Acta*. Vol. 172. no. 1–2. pp. 95–102.
19. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis]. (1986) Leningrad, Khimiya.
20. Elokhov, A.M., Stankova, A.V., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2018) "Topological transformation of phase diagrams water – ethoxylated nonylphenols – sodium chloride systems", *Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series*. no. 4(92). pp. 35–40.
21. Lukin, A.M. and Petrova, G.S. (1960) "On the new reagent for lead", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 15. no. 3. pp. 295–298. (In Russ.).
22. Partashnikova, M.Z. and Shafran, I.G. (1965) "Sulfarsazen as a complexometric indicator in determining zinc, cadmium, nickel and lead", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 20. no. 3. pp. 313–319.
23. Polyansky, N.G. *Analiticheskaya khimiya elementov. Svinets* [Analytical chemistry of elements. Lead] (1986) Moscow, Nauka. (In Russ.).

Об авторах

Елохов Александр Михайлович,
кандидат химических наук
старший преподаватель, кафедра неорганической химии, химической технологии и техно-
сферной безопасности
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
elhalex@yandex.ru

Станкова Анастасия Вадимовна,
аспирант,
лаборатория органических комплексообразую-
щих реагентов
Институт технической химии Уральского отде-
ления Российской Академии наук
614013, Пермь, ул. Академика Королева, 3.
stankova11@mail.ru

About the authors

Elokhov Aleksandr Mikhailovich,
Candidane of Chemistry,
Senior lecturer, Department of inorganic chemistry,
chemical technology and technosphere safety,
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
elhalex@yandex.ru

Stankova Anastasiya Vadimovna
postgraduated student, Laboratory of organic com-
plexing reagents
Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences
614013, 3, Koroleva, st., Perm, Russia
stankova11@mail.ru

Информация для цитирования

Станкова А.В., Елохов А.М. Концентрирование и определение ионов металлов в системе во-
да – оксиэтилированный нонилфенол – хлорид натрия в присутствии сульфасазена // Вестник Перм-
ского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 50–61. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-50-
61.

Stankova A.V., Elokhov A.M. Kontsentrirovaniye i opredeleniye ionov metallov v sisteme voda – oksietiliro-
vannyi nonilfenol – khlorid natriia v prisutstvii sulfarsazena [Metal ions concentration and determination in
the system water – oxyethylated nonilphenol – sodium chloride with sulfarsazene] // Vestnik Permskogo
universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 50–61 (in
Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-1-50-61.

УДК 547.386

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-62-74

П.А. Шалагинова, Ю.Б. Ельчищева, А.С. Максимов, П.Т. Павлов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

N-ТРИДЕКАНОИЛ-N'-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИН – КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

Исследованы физико-химические свойства (растворимость, кислотно-основные равновесия, устойчивость к гидролизу в щелочных средах, поверхностная активность и устойчивость пенообразования) N-тридеcanoил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (ТДСГ), необходимые для оценки его применения в качестве реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов. Изучены процессы комплексообразования ТДСГ с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) в аммиачных средах. Показано, что реагент в растворе образует комплексные соединения с соотношениями $[Cu (II)]:[ТДСГ] = 1:1$ и $1:2$.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; ионная флотация; собиратель; цветные металлы

P.A. Shalaginova, Y.B. Elchishcheva, A.S. Maximov, P.T. Pavlov

Perm State National Research University, Perm, Russia

N-TRIDECANOIL-N'-(2-NAFTHYL SULFONYL) HYDRAZINE - AS A REAGENT FOR CONCENTRATING NON-COLORED METAL IONS FROM AMMONIUM SOLUTIONS

Physical and chemical properties (solubility, acid-base balances, resistance to hydrolysis in alkaline media, surface activity and foam formation stability) of N-tridecanoyl-N'-(2-naphthylsulfonyl) hydrazine (TDSH), which are necessary for the evaluation of its use as reagent in the process of concentration of ions of non-ferrous metals. The complexation processes of TDSH with ions Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) in ammonia are studied. It is shown that the reagent in solution forms complex compounds with the ratios $[Cu(II)]:[TDSH] = 1:1$ and $1:2$.

Keywords: acylsulfonylhydrazines; complexation; ionic flotation; collector; non-ferrous metals

© Шалагинова П.А., Ельчищева Ю.Б., Максимов А.С., Павлов П.Т., 2019

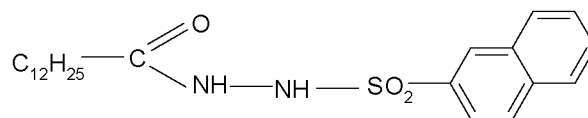
Введение

С целью расширения области поиска новых реагентов для процессов концентрирования ионов цветных металлов представляет интерес изучение производных ацилсульфонилгидразинов, содержащих гидразидную группу, способную к комплексообразованию с цветными металлами, и сульфонильную группу, которая должна придать исходным лигандам поверхностно-активные свойства и расширить возможности их применения. Ожидается, что сочетание данных групп позволит получить новые реагенты для концентрирования ионов металлов и минералов.

Известны N'-сульфонилгидразиды бензильной кислоты, предлагаемые в качестве реагентов для экстракционно-фотометрического определения осмия (VI) [1]. Авторами [2] были исследованы физико-химические, поверхностно-активные и комплексообразующие свойства N-ацил-N'-сульфонилгидразинов двух рядов: N-ацил-N'-(тозил)- и N-ацил-N'-(мезил)гидразинов – в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов. В ходе исследований было установлено, что свойства изучаемых соединений удовлетворяют требованиям, предъявляемым к потенциальным собирателям для ионной флотации. В работах [3, 4] были исследованы равновесия при комплексообразовании N-(ацил, арил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов с ионами цветных металлов. Изученные реагенты зарекомендовали себя как хорошие осадители и собиратели ионов цветных металлов.

Известно, что флотационное извлечение пены зависит от гидрофобизирующей способности реагента. Хорошая гидрофобизация наблюдается у реагентов с объемными алкильными радикалами [5]. Утяжеление молекулы реагента за счет введения крупного гидрофобного радикала приводит к значительному расширению диапазона pH, количественному извлечению комплекса с ионами цветных металлов и повышению чувствительности аналитической реакции, но не уменьшает ее избирательности. Поэтому целью работы являлось изучение физико-химических и комплексообразующих свойств ТДСГ с ионами Cu (II) в аммиачных средах с целью определения возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

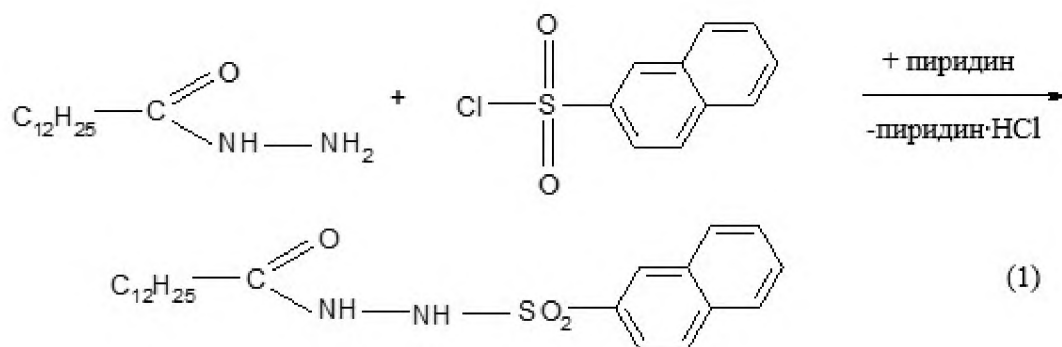
Изучаемый реагент можно представить следующей формулой:



Экспериментальная часть

1. Синтез ТДСГ

ТДСГ получали взаимодействием гидразида тридекановой кислоты с 2-нафтилсульфохлоридом в среде пиридина [6].



Индивидуальность и чистота реагентов подтверждена данными ТСХ, ИК-, ЯМР ^1H спектроскопии и элементным анализом.

2. Реактивы и приборы

В работе использовали стандартные водные растворы сульфатов Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л), концентрации которых устанавливали комплексометрическим титрованием [4]; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольный раствор ТДСГ; растворы гидроксида калия (моль/л: 1,0, 0,1, 0,01), сульфата аммония (2,0 моль/л), аммиака (моль/л: 2,0, 1,0, 0,1); раствор хлористоводородной кислоты (2,0 моль/л), раствор азотной кислоты (1,0 моль/л); растворители: гексан, толуол, хлороформ, изоамиловый спирт; 0,1 %-ный этанольный раствор ПАН.

ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре IFS-66 (Bruker, Германия). Для получения УФ-спектров и нахождения оптической плотности применяли спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения pH измеряли на pH-метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Элементный анализ проводили на анализаторе CHNS-932 (LECO Corporation, США). Кондуктометрическое титрование выполняли на кондуктометре SEVEN MULTI S70-K (Mettler Toledo, Швейцария).

Показатель преломления определяли на рефрактометре RE40D (Mettler Toledo, Япония). Остаточные концентрации ионов металлов после осаждения определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Thermo ICAP 6500 DUO, США).

3. Методика осаждения металлов из аммиачных сред

Для изучения зависимости степени осаждения ионов металлов (S , %) от pH среды в мерную колбу вместимостью 25,0 мл помещали 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли металла (для создания конечной концентрации раствора, равной $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), затем добавляли различные количества раствора аммиака с концентрациями 0,01, 0,1 и 1,0 моль/л для создания заданного значения pH. Вносили 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора ТДСГ в этиловом спирте, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Через 5 мин осадок отфильтровывали через бумажный фильтр с синей лентой. В фильтрате определяли $\text{pH}_{\text{равн}}$ и остаточное содержание ионов Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) атомно-эмиссионным методом. Эффективность осаждения (S , %) рассчитывали по формуле

$$S = \frac{C_o - C_{\text{водн}}}{C_o} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_o – начальная концентрация металла в водной фазе, мг/л;

$C_{\text{водн}}$ – концентрация металла в водной фазе после осаждения, мг/л.

Результаты и обсуждение

1. Физико-химические свойства АСГ

Для оценки практического использования реагента в процессах концентрирования необходимо изучить его растворимость в традиционно используемых растворителях. Растворимость реагента изучали методами гравиметрии, рефрактометрии и спектрофотометрии. Результаты исследований представлены в табл. 1, из которой следует, что ТДСГ не растворим в хлороформе, и умеренно растворяется в этаноле, толуоле, гексане и в 0,1 моль/л КОН.

Из полученных данных следует, что при использовании ТДСГ в качестве осадителя или собирателя при ионной флотации (ИФ) можно применять растворы реагента в этаноле и в 0,1 моль/л растворах щелочей.

Таблица 1

Растворимость ТДСГ в некоторых средах при 20°C

Установлено, что ацилсульфонилгидразины могут проявлять себя как слабые

Растворимость, моль/л (г/л)				
<i>EtOH</i>	<i>0,1 моль/л КОН</i>	<i>Толуол</i>	<i>Хлороформ</i>	<i>Гексан</i>
$1,00 \cdot 10^{-3}$ (0,42)	$3,75 \cdot 10^{-3}$ (1,57)	$3,00 \cdot 10^{-3}$ (1,30)	-	$3,30 \cdot 10^{-3}$ (1,40)

двухосновные кислоты [3], характеризующиеся константами кислотной диссоциации K_{a1} и K_{a2} .

Для определения констант ионизации ТДСГ использовали спектрофотометрический метод [7]. Спектры поглощения растворов ТДСГ в нейтральных и щелочных средах отличаются, что подтверждает наличие в растворах соединений кислотно-основных равновесий (рис. 1). Для расчета значений pK_a ТДСГ была изучена зависимость оптической плотности растворов ТДСГ от значений pH среды при оптимальной длине волны (рис. 2).

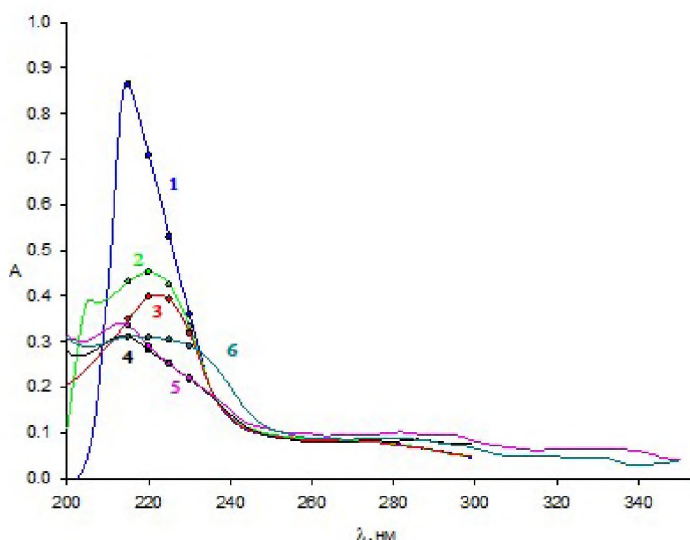


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ТДСГ в воде в зависимости от pH;
 $C_{\text{ТДСГ}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 1 – pH 13,38; 2 – pH 12,25; 3 – pH 10,80; 4 – pH 7,51; 5 – pH 5,94;
 6 – pH 3,97 (использовали растворы КОН и HCl)

Для растворов ТДСГ на кривой $A \sim f(\text{pH})$ наблюдали два перегиба. Полученные данные свидетельствуют о том, что реагенты являются слабыми двухосновными кислотами. Полученные значения pK_a реагента: $\text{pK}_{a1} = 6,93 \pm 0,58$

и $\text{pK}_{a2} = 11,23 \pm 0,03$. Можно предположить, что комплексообразование ТДСГ с ионами цветных металлов должно существовать в щелочных и аммиачных средах.

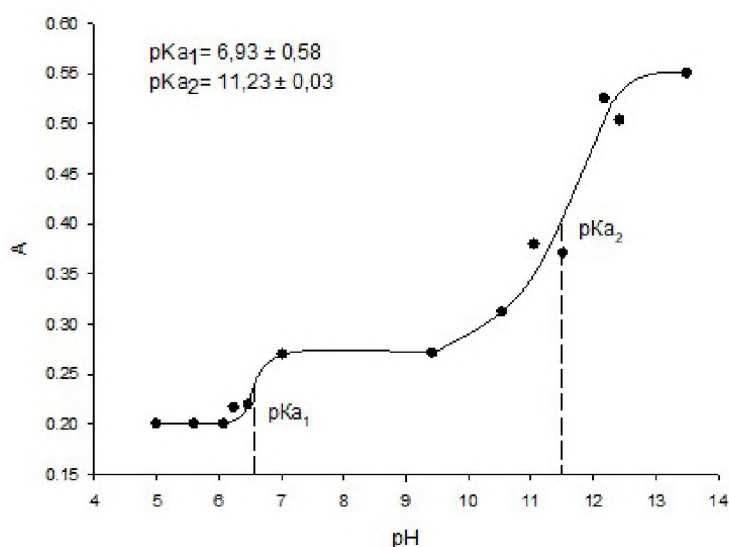


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (A) раствора ТДСГ в воде от $\text{pH}_{\text{равн}}$;
 $C_{\text{ТДСГ}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda = 225$ нм; $l = 1,0$ см

В связи с этим актуально было исследовать устойчивость реагента в щелочных растворах. Определение гидролитической устойчивости изучали спектрофотометрическим методом [8]. Растворы ТДСГ с концентрацией $6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л в 1,0 моль/л КОН термостатировали при $(60 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Убыль концентрации реагентов определяли через 30, 60, 90 и 120 мин. После охлаждения растворы фотометрировали на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны. Зависимость степени гидролиза от времени нагревания растворов ТДСГ представлена в табл. 2. Результаты исследования устойчивости ТДСГ показыва-

ли, что реагент в подобных условиях достаточно стабилен – степень гидролиза в течение двух часов составила 23,4 %. Хотелось отметить, что среди ранее исследуемых АСГ реагенты с нафтильным радикалом показали себя более устойчивыми в щелочных средах при нагревании.

Таблица 2

Степень гидролиза (α , %) ТДСГ в 1,0 моль/л
 КОН от времени нагревания растворов

($C_{\text{ТДСГ}} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $\lambda = 222$ нм; $t = 60 \pm 0,5$ °C)

Соедине- ние	Степень гидролиза (%) от времени нагре- вания, мин			
	30	60	90	120
ТДСГ	9,12	11,42	14,52	23,41

Одной из характеристик, позволяющих установить возможность применения того или иного вещества в качестве флотореагента, является его способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость – газ [9]. Адсорбцию ТДСГ на границе раздела вода – воздух изучали сталагмометрическим методом [10]. Введение ТДСГ с концентрациями от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (по 0,1 моль/л КОН) значительно влияет на значения поверхностного натяжения в сравнении с фоновым раствором. Изучаемые реагенты снижают поверхностное натяжение на границе стандартный раствор – воздух более чем в два раза, поэтому ТДСГ можно отнести к ПАВ (табл. 3).

Таблица 3

**Изменение поверхностного натяжения ТДСГ
на границе раствор – воздух**

Стдсг, моль/л	σ , мН/м
$1,0 \cdot 10^{-2}$	28,69
$5,0 \cdot 10^{-3}$	31,49
$2,0 \cdot 10^{-3}$	32,93
$1,0 \cdot 10^{-3}$	34,09
$5,0 \cdot 10^{-4}$	39,69
$1,0 \cdot 10^{-4}$	61,65
$5,0 \cdot 10^{-5}$	65,85
$1,0 \cdot 10^{-5}$	68,99

Значение тангенса угла наклона прямой, касательной к изотерме поверхностного натяжения щелочных растворов ТДСГ в

области малых концентраций соответствует значению поверхностной активности реагентов [11]. Расчет поверхностной активности осуществляли по формуле

$$G = -\frac{d\sigma}{dc} \text{ при } c \rightarrow 0.$$

Согласно проведенным расчетам, поверхностная активность реагента (G , Н·м²/моль) составила: ТДСГ – 0,067. Из полученных результатов следует, что ТДСГ проявляет поверхностную активность в водно-щелочных растворах.

Роль пены и ее свойств во флотационном процессе исключительно велика. От пены во многом зависит качество сублата. Несмотря на то, что флотационные пены, содержащие воздух, частицы сублата и воду, являются трехфазными, методически представляется более верным изучение первоначально двухфазных пен [12]. На пенообразование в значительной степени влияют рН раствора, температура [13]. Поэтому представляло интерес провести изучение устойчивости пенообразования в щелочных растворах ТДСГ. Результаты измерений приведены в табл. 4.

Полученные результаты исследований показали, что ТДСГ образует достаточно устойчивые пены, поэтому при проведении ИФ, возможно не потребуются введение дополнительного пенообразователя.

Таблица 4

Изменения устойчивости объема пены растворов ТДСГ во времени

Изменение объема пены (V, мл) от концентрации реагента во времени							
$C_{\text{ТДСГ}}$ моль/л	τ , с						
	0	5	10	30	60	90	120
$2,50 \cdot 10^{-3}$	50	50	49	40	39	38	37
$1,25 \cdot 10^{-3}$	40	40	39	33	30	29	28
$6,25 \cdot 10^{-4}$	32	32	30	24	23	23	22
$3,13 \cdot 10^{-4}$	20	20	18	17	16,5	16	16
$1,56 \cdot 10^{-4}$	14	14	13	12	12	12	11,5
$7,80 \cdot 10^{-5}$	12	12	11	11	11	10,5	10,5
$3,90 \cdot 10^{-5}$	7	7	7	7	7	7	7

3. Комплексообразующие свойства ТДСГ

Комплексообразование ТДСГ с ионами цветных металлов изучали методом осаждения, так как образующиеся осадки не растворимы в воде и обычных растворителях (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что ионы Cu (II) осаждаются в достаточно широком диапазоне pH 6,0–11,0, ионы Co (II) и Ni (II)

количественно извлекаются в интервале pH 8,0–10,0, ионы Zn (II) – pH 7,0–10,0. В случае осаждения Cu (II) влияние ионов аммония незначительно, так как в меньшей степени происходит конкурирующая реакция образования аммиачных комплексов. Максимальная степень осаждения наблюдается у ионов Cu (II) и составляет 99,99 %.

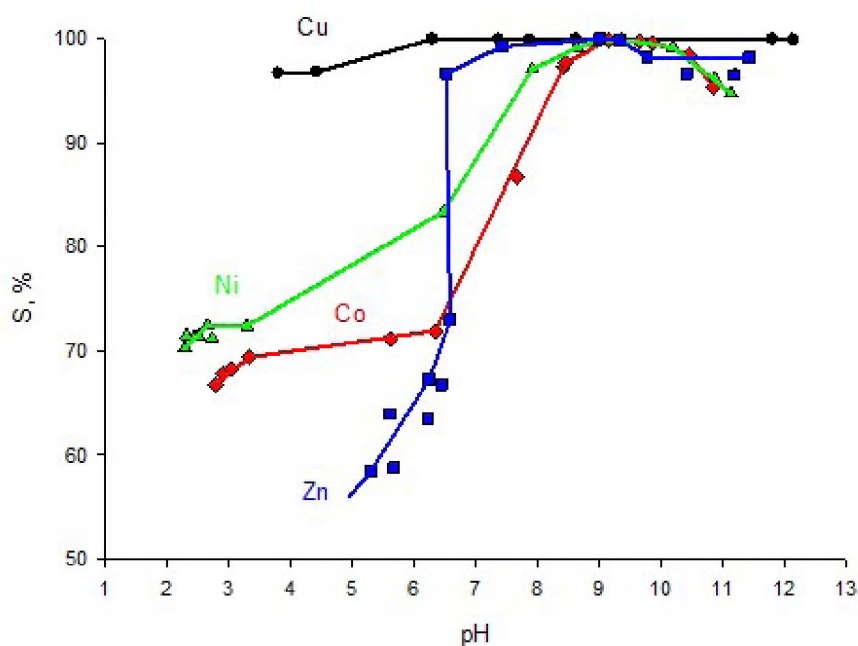


Рис. 3. Зависимость степени осаждения (S, %) ионов цветных металлов ТДСГ от $\text{pH}_{\text{равн}}$ раствора;

$C_{\text{Cu(II)}} = 71,4$ мг/л, $C_{\text{Co(II)}} = 69,2$ мг/л, $C_{\text{Ni(II)}} = 66,0$ мг/л, $C_{\text{Zn(II)}} = 70,3$ мг/л; $[\text{Me(II)}]:[\text{ТДСГ}] = 1:2$; аммиачная среда

Экспериментально установлено, что время формирования осадка комплексов составляет 5 мин.

Изучение молярных соотношений $[\text{Me}(\text{II})]:[\text{ТДСГ}]$ проводили методами насыщения (рис. 4), сдвига равновесия (рис. 5), Асмуса

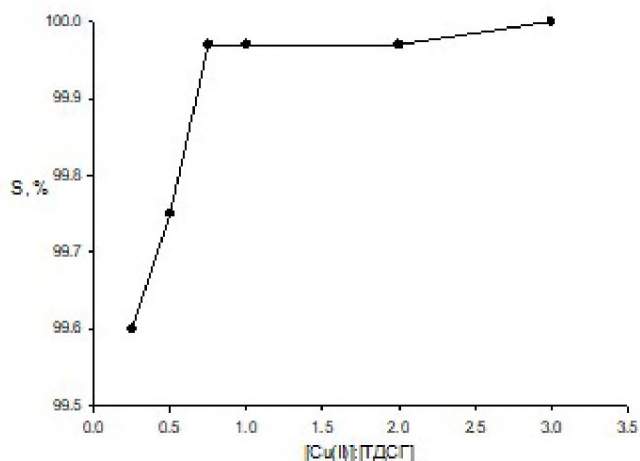


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ($S, \%$) ионов меди с ТДСГ от количества реагента

$C_{\text{исх}}(\text{ТДСГ}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Cu}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

(рис. 6) [14]. Также полученные результаты были подтверждены методом кондуктометрического титрования (рис. 7 и 8). Полученные результаты позволили установить соотношение $[\text{Me}(\text{II})]:[\text{ТДСГ}] = 1:1$ и $1:2$.

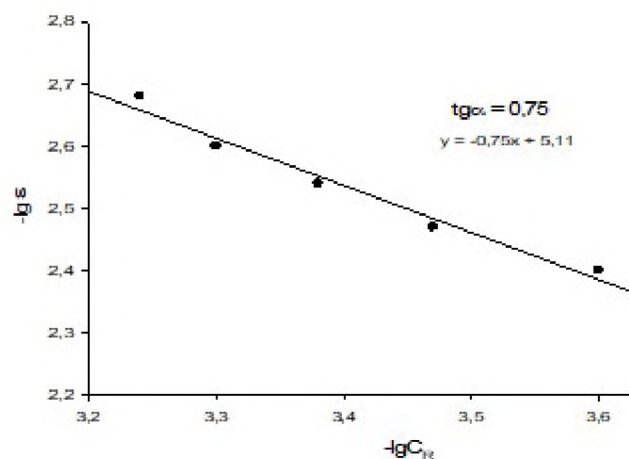


Рис. 5. Обработка кривой насыщения методом сдвига равновесий

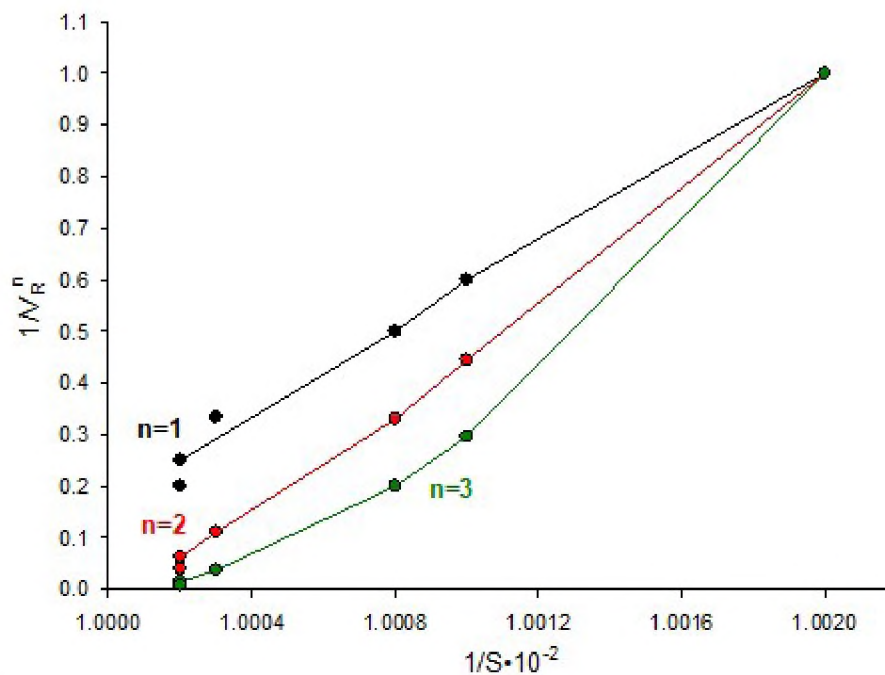


Рис. 6. Изучение молярных соотношений $[\text{Cu}(\text{II})]:[\text{ТДСГ}]$ методом Асмуса;

$C_{\text{исх}}(\text{ТДСГ}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Cu}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH 8,0 – 9,0

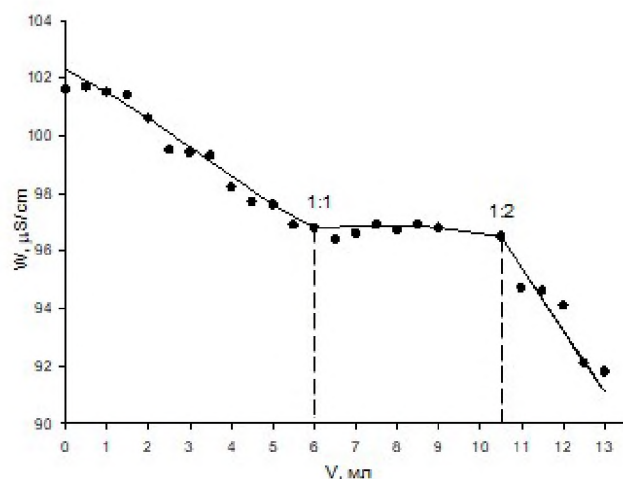


Рис. 7. Зависимость электропроводности раствора (W)

CuSO_4 от количества ТДСГ;

$C^{\text{исх}}(\text{ТДСГ}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

$C^{\text{исх}}(\text{Cu (II)}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{Cu(II)}} = 5,0$ мл;

$V_o = 72,0$ мл ($[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:2$);

аммиачная среда, pH = 9,5.

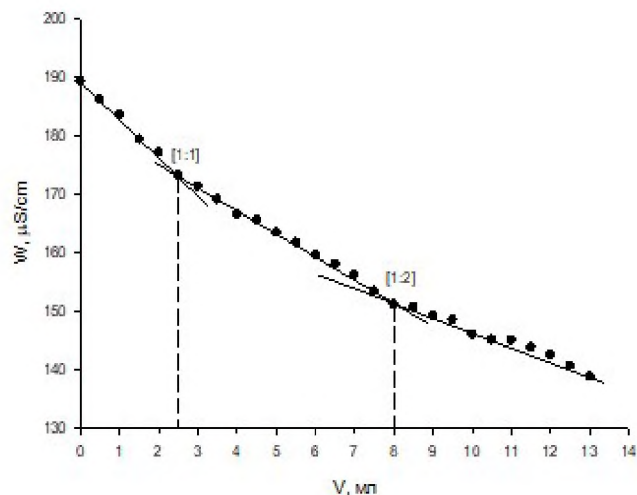


Рис. 8. Зависимость электропроводности раствора (W)

CoSO_4 от количества ТДСГ;

$C^{\text{исх}}(\text{ТДСГ}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

$C^{\text{исх}}(\text{Co (II)}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{Co(II)}} = 5,0$ мл;

$V_o = 72,0$ мл ($[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:2$);

аммиачная среда, pH = 9,0

4. Экстракционно-фотометрическое определение

Ранее методы определения молярных соотношений $[\text{Me (II)}]:[\text{R}]$ были исследованы косвенным способом: по определению остаточного содержания ионов металлов в фильтрате после извлечения осадков комплексного соединения АСГ с ионами металлов.

Полученные результаты было решено подтвердить экстракционно-фотометрическим методом, так как разработка этой методики дала бы возможность прямого определения ионов Cu (II) с ТДСГ. Для возможной экстракции комплексных соединений были выбраны следующие растворители: толуол, хлороформ, гексан и изоамиловый спирт.

В водной фазе определяли остаточное содержание ионов Cu (II) атомно-

эмиссионным методом. Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Степень извлечения ионов Cu^{2+}

Растворитель	Е, %
	ТДСГ с Cu^{2+}
Толуол	99,96
Гексан	99,90
Хлороформ	99,84
Изоамиловый спирт	92,64

Из всех предложенных для экстракции растворителей выбрали толуол, так как при его использовании наблюдалось количественное извлечение комплексного соединения в органическую фазу с хорошим расслаиванием.

Метод насыщения в варианте экстракционно-фотометрического определения

В мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu (II); 1,0 мл 0,1 моль/л раствора аммиака для создания оптимального значения pH ~ 9 и 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора реагента. Через 5–10 мин после созревания осадка комплексного соединения, содержимое колбы (25,0 мл) переносили в делительную воронку, добавляли 5,0 мл органического растворителя и встряхивали 5 мин. Для лучшего расслаивания добавляли 10,0 мл этилового спирта и 1,0 г NaCl.

Водную фазу сливали, а к органической фазе добавляли 5,0 мл 2,0 моль/л раствора серной кислоты. Оптимально время реэкстракции составило 5 мин. Реэкстракт сливали в коническую колбу для титрования и нейтрализовали раствором 1,0 моль/л КОН до слабокислой среды, добавляли ацетатный буферный раствор pH ~ 5 , индикатор ПАН и титровали комплексометрическим методом [15]. Таким образом, определяли количество ионов Cu (II), находящихся в комплексном соединении. Степень извлечения ионов Cu (II) от количества добавленного реагента представлена на рис. 9.

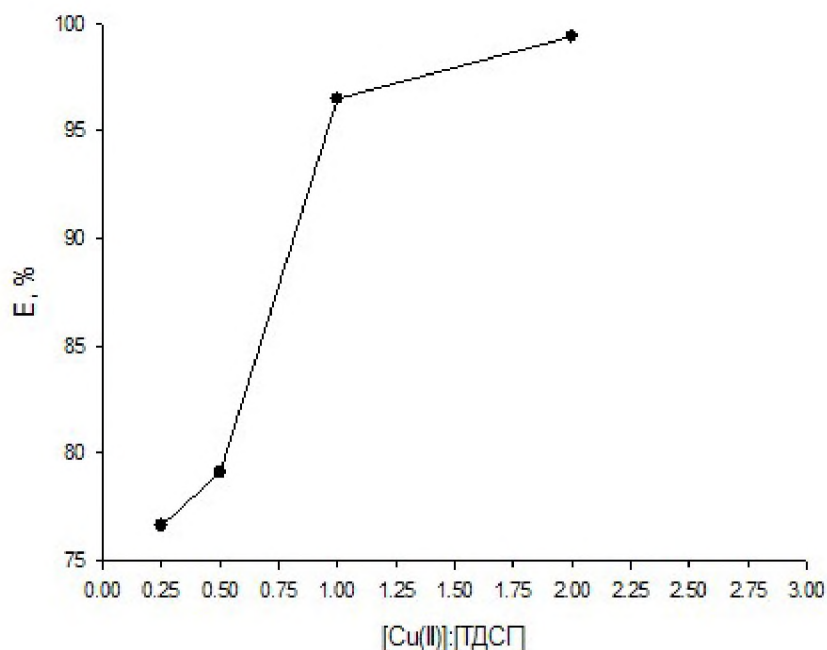


Рис. 9. Зависимость степени извлечения (E, %) ионов меди ТДСГ от количества реагента
методом экстракционно-фотометрического определения
 $C^{\text{исх}}(\text{ТДСГ}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C^{\text{исх}}(\text{Cu(II)}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Таким образом, метод насыщения в варианте экстракционно-фотометрического определения также подтвердил молярное соотношение $[M^{2+}]:[\text{ТДСГ}] = 1:1$.

Выводы

В ходе полученных исследований установлено, что свойства ТДСГ (хорошая растворимость в растворах щелочей, устойчивость к щелочному гидролизу, низкая

растворимость комплексов с цветными металлами в воде, способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость – газ почти в 2,5 раза, устойчивое пенообразование) позволяют использовать данный реагент для концентрирования ионов цветных металлов в процессах экстракции, ионной флотации и осаждения.

Библиографический список

1. Воробьева Н.Е. Ацилсульфонилгидразины – реагенты на осмий: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1989. 17 с.
2. Отчет о научно-исследовательской работе (№ 02201362191) Исследование равновесий в гетерогенных системах, содержащих соединения металлов и N,O-содержащие органические лиганды/ Пермь, ИТХ УрО РАН 2014. 172 с.
3. Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Шахторин Н.А. N-гексаноил-*N'*-(2-нафтилсульфонил)-гидразин – реагент для концентрирования ионов цветных металлов // Современные достижения химических наук: материалы Всероссийской юбилейной конф. с междунар. участием, посвященной 100-летию Пермского университета. Пермь, 2016. 235–237.
4. Ельчищева Ю.Б., Сунгатуллина Л.Р., Армянинова Е.Д., и др. Физико-химические и комплексообразующие свойства N-ацил-*N'*-(2-нафтилсульфонил)гидразинов. Вестник Пермского университета. Серия Химия Пермь. 2018. Т. 7, вып. 2. С. 194–208.
5. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. М.: издательский центр «Академия», 2007. 240с.
6. Веретенникова О.В. Арилсульфогидразиды дизамещенных гликолевых кислот и их производные: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1984. 138 с.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 240–250.
8. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дисс. ... кандидата хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
9. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. – 208 с.
10. Коллоидная химия: метод. указания к выполнению лабораторных работ сост. М.Г. Щербань / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2006. 72 с.
11. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Поверхностно-активные вещества (справочник). Л.: Химия, 1979. 376 с.
12. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра, 1973. 384 с.
13. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Спб.: Профессия, 2004. 240 с.
14. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 240–250с.
15. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360с.

References

1. Vorobyov N.E. Atsylsulfonylhydrazines - osmium reagents: author. dis. ... Cand. chemical sciences. Riga, 1989. 17 p.

2. Report on research work (№ 02201362191) Study of equilibria in heterogeneous systems containing metal compounds and N, O-containing organic ligands / Perm, ITH UB RAS 2014. - 172 p.
3. Elchishcheva Yu.B., Pavlov P.T., Shakhtorin N.A. N-hexanoyl-N'- (2-naphthylsulfonyl) hydrazine - a reagent for the concentration of non-ferrous metal ions // Modern achievements of chemical sciences. Proceedings of the All-Russian anniversary conference with international participation, dedicated to the 100th anniversary of Perm University. Perm 2016 235-237.
4. Elchishcheva Yu.B., Sungatullina LR, Armyaninova Ye.D., Shakhtorin N.A., Pavlov PT, Maksimov A.S. Physico-chemical and complexing properties of N-acyl-N'- (2-naphthylsulfonyl) hydrazines. Bulletin of Perm University. The Chemistry series, Perm, 2018. T. 7, Vol. 2. pp. 194-208.
5. Summ B. D. Fundamentals of colloid chemistry: studies. allowance for stud. higher studies. institutions. - Moscow: Publishing Center "Academy", 2007. - 240s.
6. Veretennikova OV Arylsulfohydrazides of disubstituted glycolic acids and their derivatives. Diss. ... Cand. chem. sciences. Perm, 1984. - 138 p.
7. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods of analysis. - L.: Chemistry, 1986.-S. 240–250.
8. Elchishcheva Yu.B. Equilibria during complexation of 1,2-diacylhydrazines with non-ferrous metal ions: Diss. Candidate chem. sciences. Perm, 2008. 113 p.
9. Aivazov B.V. Workshop on the chemistry of surface phenomena and adsorption. - M.: Higher School, 1973. - 208 p.
10. Colloid chemistry: method. instructions for laboratory work / Perm. un-t; status M. G. Scherban. - Perm, 2006. - 72 p.
11. Abramzon A.A., Bocharov V.V., Gaevoy G.M. and other Surfactants (reference). - L.: Chemistry, 1979. 376 p.
12. Glembotsky V.A., Klassen V.I. Flotation. - M.: Nedra, 1973. 384 p.
13. Lange, K.R. Surfactants: synthesis, properties, analysis, application. - SPb.: Profession, 2004. 240 p.
14. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods of analysis. - L.: Chemistry, 1986. - 240-250s.
15. Schwarzenbach T., Flašková G. Complexometric titration. - M.: Chemistry, 1970. - 360s.

Об авторах

Шалагинова Полина Анатольевна,
студент кафедры аналитической химии и эксперти-
зы
Пермский государственный национальный иссле-
довательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
polyu.1@mail.ru.

Ельчищева Юлия Борисовна,
кандидат химических наук, доцент кафедры анали-
тической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный иссле-
довательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
analitik1973@mail.ru.

Павлов Петр Тимофеевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры орга-
нической химии
Пермский государственный национальный иссле-
довательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Максимов Андрей Сергеевич,
инженер кафедры аналитической химии и эксперти-
зы
Пермский государственный национальный иссле-
довательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Shalaginova Polina Anatolievna,
student of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
polyu.1@mail.ru.

Elchischeva Yulia Borisovna,
candidate of chemistry, Associate Professor, De-
partment of Analytical Chemistry and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
analitik1973@mail.ru.

Pavlov Pyotr Timofeevich,
candidate of chemistry, Associate Professor, De-
partment of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Maksimov Andrey Sergeevich,
engineer of the Department of Analytical Chemis-
try and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Информация для цитирования

Шалагинова П.А., Ельчищева Ю.Б., Максимов А.С., и др. *N*-тридеcanoил-*N'*-(2-нафтилсульфонил)гидразин – как реагент для концентрирования ионов цветных металлов из аммиачных растворов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 62–74. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-62-74.

Shalaginova P.A., Elchishcheva Yu.B., Maksimov A.S., i dr. *N*-tridecanoil-*N'*-(2-naftilsulfonil)gidrazin – kak reagent dlia kontsentrirvaniia ionov tsvetnykh metallov iz ammiachnykh rastvorov [N-tridecanoil-*N'*-(2-naftyl sulfonyl) hydrazine - as a reagent for concentrating non-colored metal ions from ammonium solu-tions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 62–74 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-62-74.

УДК 541.64:542.952

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-75-81

М.Н. Горбунова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Институт технической химии, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С КРОТОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Изучено влияние среды на сополимеризацию 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с кротоновой кислотой. Определены константы сополимеризации, изучен состав сополимеров и основные закономерности сополимеризации в зависимости от среды.

Ключевые слова: 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид; кротоновая кислота; радикальная сополимеризация

M.N. Gorbunova

Perm State University, Perm, Russia

Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

INFLUENCE OF MEDIUM ON COPOLYMERIZATION OF 2,2-DIALLYL-1,1,3,3-TETRAETHYLGUANIDINIUM CHLORIDE WITH CROTONIC ACID

The effect of the medium on the copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidium chloride with crotonic acid was studied. The relative reactivities and copolymer composition were determined, the kinetic regularities of the copolymerization reaction were studied depending on the medium.

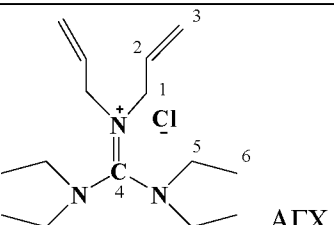
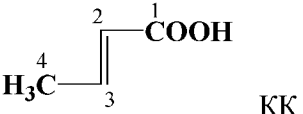
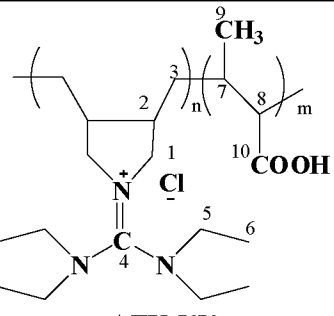
Keywords: 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidium chloride; crotonic acid; radical copolymerization

70÷75 °С ступенчато: вначале в вакууме водоструйного насоса, затем до окончания конденсации – в вакууме масляного насоса (5–7 мм рт. ст.). Остаточное количество образующегося NaCl из продукта удаляли осаждением сухим ацетоном, далее ацетон отгоняли. Выход АГХ (IV) составляет ~ 70 %.

Чистоту АГХ контролировали элементным анализом и ЯМР ^{13}C . По данным элементного анализа содержание С – 62.42 % (теор. – 62.61), Н – 10.67 % (теор. – 10.43), N – 14.58 % (теор. – 14.61) и Cl – 12.32 % (теор. – 12.35). Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) сигналов ЯМР ^{13}C -спектра АГХ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химические сдвиги и мультиплетность сигналов ЯМР ^1H и ^{13}C АГХ, КК и их сополимера

Структура	Значения хим. сдвигов сигналов ЯМР ^1H , м.д.	Значения хим. сдвигов сигналов ЯМР ^{13}C , м.д.
 АГХ	1.09 т (12H, 4 C^6H_3 , J 7.2 Гц); 3.0 м (8H, C^5H_2); 3.73 т (4H, 2 C^1H_2 , J 7.5 Гц); 5.20 – 5.45 м (4H, 2 C^3H_2); 5.80 – 6.05 м (2H, 2 C^2H)	14.48 (C^6), 45.83 (C^5), 54.56 (C^1), 123.41 (C^3), 133.76 (C^2), 165.71 (C^4)
 КК	1.89 дд (3H, C^4H_3 , J_1 2.0 Гц, J_2 5.2 Гц); 5.82 дд (1H, C^2H -цис, J_1 1.6 Гц, J_2 3.2 Гц), 5.86 дд (C^2H -транс, J_1 1.6 Гц, J_2 3.2 Гц) (1H); 7.06 дд (C^3H -цис, J_1 6.8 Гц, J_2 13.6 Гц), 7.1 дд (1H, C^3H -транс, J_1 6.8 Гц, J_2 13.6 Гц) (1H); 12.21 с (1H, C^1OON)	18.01 (C^4), 122.39 (C^2), 147.53 (C^3), 172.25 (C^1)
 АГХ-КК	1.36 уш.с. (C^6H_3); 1.72 уш.с. (C^7H); 2.01 уш.с. (C^3H_2); 2.21 уш.с. (C^8H); 2.35 уш.с. (C^2H); 3.24 уш.с. (C^5H_2); 3.73 м (C^1H_2); 8.02 д (C^{10}OON , J 7.2 Гц)	12.31 (C^6), 18.41 (C^9), 27.02 (C^7), 31.88 (C^3), 42.00 (C^5), 43.82 (C^2), 52.30 (C^1), 57.34 (C^8), 162.66 (C^4), 169.77 (C^{10})

Кротоновую кислоту фирмы «Aldrich» использовали без дополнительной очистки, $T_{\text{пл}}$ 70–72°С.

Инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми

методами [7] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию АГХ с КК проводили в массе и в растворе органических растворителей в присутствии ДАК. Кинетику процесса изучали гравиметрическим методом. При достижении нужной степени конверсии

реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в воду. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в органическом растворителе в ТГФ и сушили в вакууме при 40–50°C до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Майо–Льюиса

[8], Файнемана–Росса [9] и Келена–Тюдеша [10].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker». В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 .

Результаты и их обсуждение

Методом радикальной полимеризации в присутствии ДАК нами были получены сополимеры АГХ с КК (схема 2).

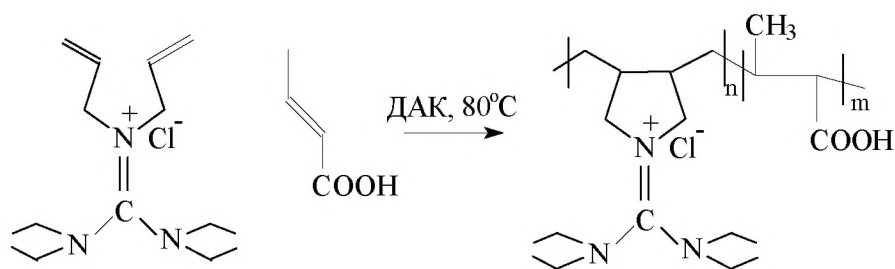


Схема 2. Радикальная сополимеризация АГХ с КК.

Зависимость состава сополимеров АГХ с КК от состава исходных смесей приведена на рис. 1.

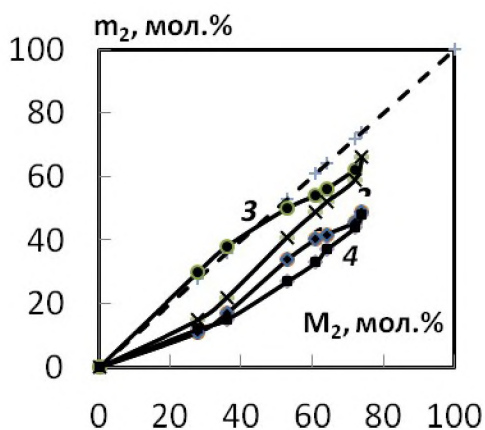


Рис. 1. Зависимость состава сополимера АГХ с КК (M_2) от состава исходной мономерной смеси $[M_1+M_2] = 0,5$ моль/л, 80 С, ДАК = 5 масс.%, 1 – в массе, 2 – ДМСО, 3 – вода, 4 – метанол

Из диаграммы состава сополимеров видно, что в результате сополимеризации АГХ с КК в массе и растворе ДМСО образуются сополимеры, обогащенные звеньями АГХ. При сополимеризации в метаноле на кривой зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров имеется азеотропная точка в области 40 мол.% КК, в которой состав сополимера равен составу исходной мономерной смеси.

Значения эффективных констант сополимеризации АГХ (M_1) с КК (M_2) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения эффективных констант сополимеризации АГХ с КК (M_2) (ДАК, 80°C)

Среда	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Вода	0.61 ± 0.21	0.40 ± 0.09	0.244
ДМСО	2.11 ± 0.20	0.65 ± 0.15	1.372
В массе	2.93 ± 0.52	0.33 ± 0.08	0.967
Метанол	2.89 ± 0.44	0.26 ± 0.12	0.751

Известно, что при радикальной полимеризации полярных мономеров большое влияние оказывает природа реакционной среды. Даже относительно слабое химическое взаимодействие функциональных групп мономеров или радикалов со средой может оказывать при сополимеризации значительное влияние на состав и распределение сомономерных звеньев в макроцепи.

Можно заметить, что при сополимеризации в массе наблюдается высокая активность АГХ, при проведении реакции в водной среде значения констант сополимеризации сближаются, что способствует образованию сополимеров с высокой композиционной однородностью. Видно, что при сополимеризации АГХ с КК в водной среде на кривой состава сополимера имеется «азеотропная» точка в области 40 мол. % КК, где состав сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси. Снижение активности КК при проведении реакции в среде протонного растворителя (метанола) может быть следствием образования водородных связей между КК и растворителем.

При увеличении содержания КК (M_2) в исходной мономерной смеси значения

скорости сополимеризации снижаются как в массе и в органических растворителях, так и в воде (рис.2). Видно, что скорость реакции в воде выше, чем в среде органических растворителей, что согласуется с известными данными об ускорении полимеризации водорастворимых полимеров в водных средах и с нашими данными по сополимеризации АГХ с maleиновой кислотой [11].

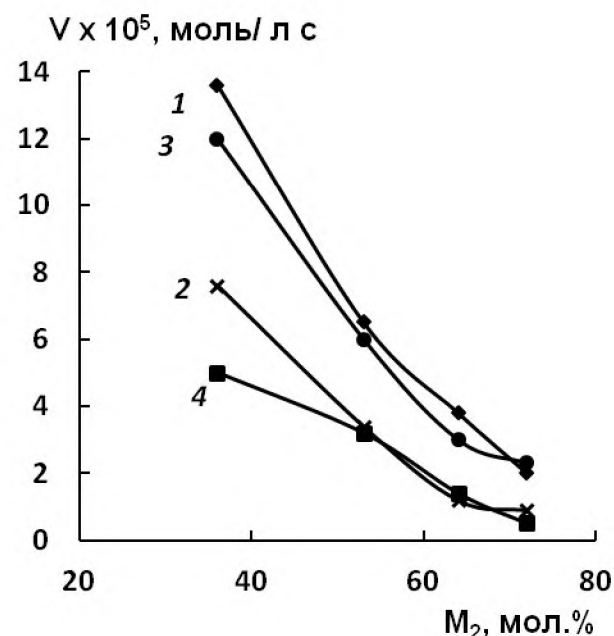


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации АГХ с КК (M_2) от состава исходной мономерной смеси $[M_1+M_2] = 0,5$ моль/л, 80 С, ДАК = 5 масс.%, 1 – в массе, 2 – ДМСО, 3 – вода, 4 – метанол

Таким образом, изучено влияние среды на сополимеризацию 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с кротоновой кислотой. Установлено, что проведение реакции сополимеризации в водной среде способствует образованию сополимеров с высокой композиционной однородностью. Увеличение содержания доли КК в исходной мономерной смеси независимо от среды приводит к заметному снижению скорости сополимеризации.

Библиографический список

1. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986. 186 с.
2. Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения 2003. Т. 45, № 12. С. 2118–2136.
3. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
4. Кунакова Р.В., Воробьева А.И., Абрамов В.Ф. Способ противогрибковой обработки кожи. А.С. 2151193 СССР.
5. Горбунова М.Н. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с кротоновой кислотой // Вестник Тверского гос. университета. Химия. 2018. № 1. С. 74–78.
6. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н. и др. Активность диаллиламидо-бис(диэтиламино)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения 2007. Т. 49, № 7. С. 1293–1298.

7. Gordon A.J., Ford R. A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References. New York: Wiley, 1972. 537 p.
8. Mayo F.R., Lewis F.J. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate // J... Amer... Chem... Soc... 1944. Vol. 66, P. 1594–1601.
9. Finemann M., Ross S.D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // J... Polym... Sci... 1950. Vol.5, P. 259–284.
10. Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method // J... Macromol... Sci..., Chem. 1975. Vol.9, № 1. P. 1–27.
11. Горбунова М.Н. Особенности сополимеризации 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с малеиновой кислотой в водной среде // Вестник Тверского гос. университета. Химия. 2016. № 1. С. 176–180.

REFERENCES

1. Bekturov, E.A., Kudaibergenov, S., Khamzamulina, R.E. (1986), "Cationic polymers", Science, Alma-Ata. 186 p.
2. Vorob'eva, A.I., Prochukhan, Yu.A., Monakov, Yu.B. (2003), "Allyl compounds in radical polymerization reactions", *Polymer Sci. C*. Vol. 45, no 12. pp. 2118 – 2136.
3. Kabanov, V.A., Topchiev, D.A. (1975), "Polymerization of ionizing monomers", Science, Moscow. 224 p.
4. Kunakova, R.V., Vorobyova, A.I., Abramov, V.F. (2000), "Method of anti-mold skin

- treatment”, Certificate of Authorship of the USSR № 2151193.
5. Gorbunova, M.N. (2018), “Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidium chloride with crotonic acid”, *Bulletin of Tver State University. Chemistry.* no. 1. pp. 74-78. (In Russ.).
 6. Vorob'eva, A.I., Sagitova, D.R., Gorbunova, M.N., Muslukhov, R.R., Kolesov, S.V., Tolstikov, A.G., Monakov, Yu.B. (2007), “Activity of diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium chloride in radical polymerization reactions”, *Polymer Sci. B.* Vol. 49, no. 7-8. pp. 172-176.
 7. Gordon, A.J., Ford, R. A. (1972), “*The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References*”, John Wiley & Sons, New York. 537 p.
 8. Mayo, F.R., Lewis, F.J. (1944), “A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate”, *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 66. pp. 1594-1601.
 9. Finemann, M., Ross, S.D. (1950), “Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization”, *J. Polym. Sci.* Vol.5. pp. 259-284.
 10. Kelen, T., Tüdös, F. (1975), “Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method”, *J. Macromol. Sci. Chem.* Vol. 9, no 1. pp. 1-27.
 11. Gorbunova, M.N. (2016), “Features of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidium chloride copolymerization with maleic acid in water solution”, *Bulletin of Tver State University. Chemistry.* no. 1. pp. 176-180. (In Russ.).

Об авторах

Горбунова Марина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
фармакологии и фармации
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
mngorb@yandex.ru

About the authors

Gorbunova Marina Nikolaevna,
candidate of chemistry, associate professor of the
department of pharmacology and pharmacy
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
mngorb@yandex.ru

Информация для цитирования

Горбунова М.Н.. Влияние среды на сополимеризацию 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с кротоновой кислотой // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 75–81. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-75-81.
Gorbunova M.N.. Vliianie sredy na sopolimerizatsiiu 2,2-diallil-1,1,3,3-tetraetilguanidini khlorida s krotonovoi kislotoi [Influence of medium on copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with crotonic acid] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 75–81 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-1-75-81.

546.47+547.466.33-318+547.288.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-82-88

Е.А. Никифорова¹, Н.Ф. Кириллов¹, Р.Р. Махмудов^{1,2}, Д.В. Байбародских¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²ФГУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения»

СИНТЕЗ И АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

2-АРИЛ-3-(БЕНЗО[d][1,3]ДИОКСОЛ-5-ИЛ)-2-АЗАСПИРО[3.5]НОНАН-1-ОНЫ

Взаимодействием реактива Реформатского, полученного из метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты и цинка, с азометинами на основе бензо[d][1,3]диоксол-5-карбальдегида синтезированы соответствующие замещенные спироазетидиноны. Установлено, что данные соединения проявляют анальгетическую активность, превышающую таковую для препарата сравнения – метамизола натрия.

Ключевые слова: реактивы Реформатского; метил 1-бромциклогексанкарбоксилат; основания Шиффа; спироазетидиноны; анальгетическая активность

E. A. Nikiforova, N. F. Kirillov, R.R. Makhmudov, D.V. Baibarodskikh

Perm State University, Perm, Russia

SYNTHESIS AND ANALGESIC ACTIVITY OF

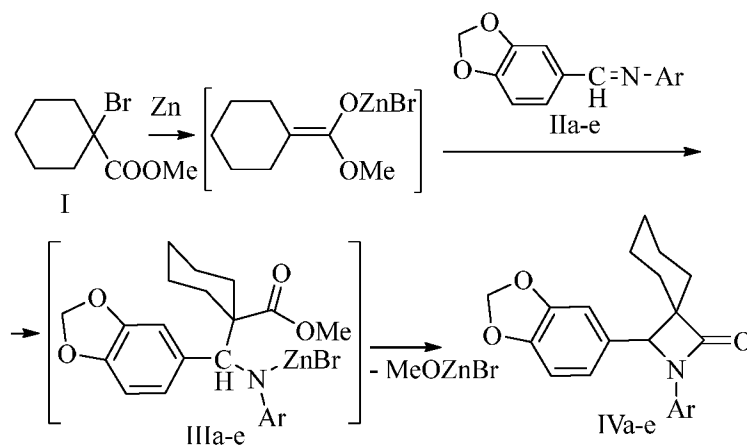
2-ARYL-3-(BENZO[d][1,3]DIOXOL-5-YL)-2-AZASPIRO[3.5]NONAN-1-ONES

The interaction of the Reformatsky reagent, obtained from methyl 1-bromocyclohexanecarboxylate and zinc, with azomethines of benzo[d][1,3]dioxole-5-carbaldehyde and arylamines, the corresponding substituted spiroazetidinones were synthesized. It is established that these compounds exhibit analgesic activity that exceeds that for the reference drug, metamizole sodium.

Keywords: Reformatsky reagents; methyl 1-bromocyclohexanecarboxylate; Schiff bases; spiroazetidinones; analgesic activity

Известно, что реактивы Реформатского присоединяются к двойной углерод–азотной связи оснований Шиффа с последующей циклизацией с образованием азетидинонов [1–3]. Уточним также, что азетидин-2-оновый фрагмент входит в состав природных и синтезированных соединений, которые обладают разнообразной биологической активностью [3–6]. С целью получения новых биологически активных соединений нами было изучено взаимодействие метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты (I) с

цинком и N-арил-1-бензо[d][1,3]диоксол-5-илметаниминами (IIa–д). Как показали наши исследования, реактив Реформатского, полученный из бромэфира (I), присоединяется к двойным углеродным-азотным связям азометинов (IIa–е) с образованием промежуточных соединений (IIIa–е). Последние в условиях реакции циклизуются с выделением бромцинк-метилата, что приводит к образованию 2-арил-3-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-онов (IVa–е).



II–IV: Ar = Ph (a), 4-MeC₆H₄ (b), 4-BrC₆H₄ (c), 4-MeOC₆H₄ (d), 1-нафтил (e)

Состав и строение синтезированных соединений (IVa–е) подтверждено данными элементного анализа и ИК и ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. В ИК-спектрах соединений (IVa–е) присутствуют полосы поглощения в области 1726–1746 см^{–1}, принадлежащие карбонильным группам азетидиноновых циклов. В спектрах ЯМР ¹H характерными являются сигналы метиновых протонов в области 4.63–5.11 м.д. кроме того, в ЯМР ¹³C спектрах нужно отметить наличие сигналов углеродов азетидиноновых циклов в областях 58.83–60.35 м.д. (C³), 66.44–67.86 (спироуглеродный атом), 170.91–172.03 (углерод карбонильной группы).

Так как ранее полученные спироазетидиноны обладали анальгетической активностью [3], нами была изучена эта активность синтезированных соединений. Данные эксперимента представлены в таблице. Как видно из таблицы, исследуемые соединения обладают анальгетической активностью, которая колеблется от 18,80 до 20,90 с против 10,20 с в контроле. Они вызывают увеличение времени оборонительного рефлекса на пике действия более чем на 50 % по сравнению с исходными данными. Анальгетическая активность соединений (IVa–е) превышает на 15, 20, 27, 26, 28 % соответ-

ственно анальгетическую активность эталонного препарата – метамизола натрия.

Изучение острой токсичности соединений (IVa-e) показало, что их ЛД₅₀ превышает 1500

мг/кг, и по классификации К.К. Сидорова [7] соединения относятся к малотоксичным.

Таблица

Анальгетическая активность 2-арил-3-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)-2- азаспиро[3.5]нонан-1-онов

№	Соединение	Время оборонительного рефлекса на пике действия, с
1	IVa	18,80±0,68
2	IVb	19,60±0,89
3	IVc	20,70±0,62
4	IVd	20,50±0,57
5	IVe	20,90±1,08
8	Контроль, 2 %-ная крахмальная слизь	10,20±0,72
9	Метамизол натрия	16,33±3,02

Примечание: достоверность различий по сравнению с контролем $p < 0,05$

Таким образом, исследования показали, что перспективен поиск анальгетической активности в ряду производных азетидинонов, содержащих бензо[d][1,3]диоксольный заместитель.

Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры соединений (IV) были сняты на ИК-Фурье спектрофотометре Spectrum Two фирмы PerkinElmer в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 (рабочая частота 400 (¹H) и 100 (¹³C) МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario MICRO cube. Температуру плавления измеряли на приборе MP-70 фирмы Mettler Toledo.

Общая методика синтеза. Смесь 1,5 г измельченного в мелкую стружку цинка, каталитического количества сулемы, 30 мл безводного бензола, 3 мл ГМФТА, 10 ммоль метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кис-

лоты и 6 ммоль N-арил-1-бензо[d][1,3]диоксол-5-илметанимина кипятили 4 ч, охлаждали, гидролизовали 5 %-ной уксусной кислотой, выделившийся продукт отфильтровывали, органический слой отделяли, из водного слоя продукты реакции дважды экстрагировали этилацетатом. После высушивания экстракта безводным сульфатом натрия растворители отгоняли и продукт перекристаллизовывали из смеси этанола и этилацетата.

3-(Бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)-2-фенил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он (IVa). Выход: 1.47 г (73%), т.пл. 124-125°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1738 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.09-2.12 м [10H, (CH₂)₅], 4.70 с (1H, CH), 5.97 дд (2H, OCH₂O, J 6.0 Гц, J 1.2 Гц), 6.75 д (1H^{Ar}, J 1.6 Гц), 6.77 дд (1H^{Ar}, J 8.0 Гц, J 1.6 Гц), 6.81 д (1H^{Ar}, J 8.0 Гц), 7.04 т, 7.26 т, 7.30 д (5H, Ph, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 22.36, 23.55, 25.40, 27.63, 33.58, 59.88 (C^{циклогексан}); 66.44

(C³); 101.35 (OCH₂O), 107.51, 108.48, 117.33, 120.79, 123.62, 129.08, 129.36, 138.06, 147.63, 148.11 (C^{Ar}); 171.47 (CO). Найдено, %: С – 75.31; Н – 6.21; N – 4.09. C₂₁H₂₁NO₃. Вычислено, %: С – 75.20; Н – 6.31; N – 4.18.

3-(Бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ил)-2-(4-метилфенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он (IVb). Выход: 1.30 г (62 %), т.пл. 135–136°C. ИК–спектр, ν , см⁻¹: 1733 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.09–2.07 м [10H, (CH₂)₅], 4.65 с (1H, CH), 5.95 дд (2H, OCH₂O, *J* 6.0 Гц, *J* 1.2 Гц), 6.72 д (1H^{Ar}, *J* 1.6 Гц), 6.74 дд (1H^{Ar}, *J* 8.0 Гц, *J* 1.6 Гц), 6.78 д (1H^{Ar}, *J* 8.0 Гц), 7.04 д, 7.18 д (4H, 4-MeC₆H₄, *J* 8.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 20.97 (Me), 22.40, 23.62, 25.46, 27.66, 33.61, 59.86 (C_{циклогексан}); 66.45 (C³); 101.36 (OCH₂O), 107.59, 108.49, 117.31, 120.84, 129.56, 129.61, 133.20, 135.66, 147.62, 148.11 (C^{Ar}); 171.26 (CO). Найдено, %: С – 75.55; Н – 6.71; N – 4.14. C₂₂H₂₃NO₃. Вычислено, %: С – 75.62; Н – 6.63; N – 4.01.

3-(Бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ил)-2-(4-бромфенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он (IVc). Выход: 1.72 г (69 %), т.пл. 150–151°C. ИК–спектр, ν , см⁻¹: 1736 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.10–2.10 м [10H, (CH₂)₅], 4.64 с (1H, CH), 5.97 дд (2H, OCH₂O, *J* 4.8 Гц, *J* 1.2 Гц), 6.68 д (1H^{Ar}, *J* 1.6 Гц), 6.72 дд (1H^{Ar}, *J* 8.0 Гц, *J* 1.6 Гц), 6.79 д (1H^{Ar}, *J* 8.0 Гц), 7.17 д, 7.35 д (4H, 4-BrC₆H₄, *J* 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 22.36, 23.56, 25.38, 27.61, 33.58, 60.35 (C_{циклогексан}); 66.60 (C³); 101.46 (OCH₂O), 107.43, 108.60, 116.31, 118.94, 120.82, 128.84, 132.13, 147.02, 147.17, 147.58 (C^{Ar}); 171.43 (CO). Найдено, %: С – 60.95; Н – 4.77; Br – 19.42; N – 3.49. C₂₁H₂₀BrNO₃. Вычислено, %: С – 60.88; Н – 4.87; Br – 19.29; N – 3.38.

3-(Бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ил)-2-(4-метоксифенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он (IVd). Выход: 1.49 г (68 %), т.пл. 101–102°C. ИК–спектр, ν , см⁻¹: 1726 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.06–2.05 м [10H, (CH₂)₅], 3.74 с (3H, MeO), 4.63 с (1H, CH), 5.95 дд (2H, OCH₂O, *J* 4.8 Гц, *J* 1.2 Гц), 6.71 д (1H^{Ar}, *J* 1.6 Гц), 6.73 дд (1H^{Ar}, *J* 8.0 Гц, *J* 1.6 Гц), 6.77 д (1H^{Ar}, *J* 8.0 Гц), 6.78 д, 7.23 д (4H, 4-MeOC₆H₄, *J* 9.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 22.39, 23.60, 25.43, 27.64, 33.57, 59.90 (C_{циклогексан}); 55.58 (MeO), 66.53 (C³); 101.34 (OCH₂O), 107.57, 108.47, 114.46, 118.55, 120.85, 129.51, 131.67, 147.61, 148.09, 155.96 (C^{Ar}); 170.91 (CO). Найдено, %: С – 72.24; Н – 6.41; N – 3.78. C₂₂H₂₃NO₄. Вычислено, %: С – 72.31; Н – 6.34; N – 3.83.

3-(Бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ил)-2-(1-нафтил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он (IVe). Выход: 1.23 г (53 %), т.пл. 204–205°C. ИК–спектр, ν , см⁻¹: 1746 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.16–2.20 м [10H, (CH₂)₅], 5.11 с (1H, CH), 5.89 дд (2H, OCH₂O, *J* 12.0 Гц, *J* 1.6 Гц), 6.69 дд (1H^{Ar}, *J* 8.4 Гц, *J* 2.0 Гц), 6.77 д (1H^{Ar}, *J* 2.0 Гц), 6.80 д (1H^{Ar}, *J* 8.4 Гц), 7.20 д, 7.35 т, 7.56 т, 7.60 т, 7.67 д, 7.83 д, 8.34 д (7H, 1-нафтил, *J* 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 22.46, 23.48, 25.48, 28.25, 33.46, 58.83 (C_{циклогексан}); 67.86 (C³); 101.24 (OCH₂O), 107.55, 108.41, 118.22, 120.94, 124.67, 125.31, 126.26, 126.49, 126.58, 127.88, 128.31, 129.65, 133.25, 134.72, 147.60, 147.97 (C^{Ar}); 172.03 (CO). Найдено, %: С – 78.02; Н – 5.97; N – 3.78. C₂₅H₂₃NO₃. Вычислено, %: С – 77.90; Н – 6.01; N – 3.63.

Экспериментальная биологическая часть

Анальгетическую активность синтезированных соединений (IVa–e) изучали на беспородных белых мышах-самцах массой 18–22 г

по методу термического раздражения («горячая пластинка» по N.B. Eddy and D.J. Leimbach [8]). В опытах использовали животных с исходным временем наступления оборонительного рефлекса не более 15 с. В качестве препарата сравнения антиноцицептивного действия использовали коммерчески доступную субстанцию метамизола натрия ООО «Фармхим-комплект». Исследуемые соединения вводили внутривентрально в дозе 50 мг/кг, а метамизол натрия в дозе 93 мг/кг, соответствующей ЕД₅₀ по тесту «горячая пластинка» [9], за 0,5 ч до помещения мышей на нагретую до 53,5°C металлическую пластинку. Показателем изменения болевой чувствительности служила измеряемая в секундах длительность пребывания животных на горячей пластине до момента облизывания ими задних лапок. Эффект оценивали через 0,5, 1,0, 2,0 и 2,5 ч после введения соединений, чтобы выбрать пик действия. Каждое соединение испытывали на 10 животных. Контрольным мышам вводили эквивалентное количество 2 %-ного раствора крахмальной слизи.

Острую токсичность (ЛД₅₀) определяли по экспресс-методу В.Б. Прозоровского [10] на белых мышах массой 18–22 г при однократном внутривентральном введении соединений с учетом гибели животных в течение 24 ч.

Статистическую обработку экспериментального материала проводили с использованием критериев достоверности Стьюдента [11]. Эффект считали достоверным при $p \leq 0,05$.

Библиографический список

1. Кириллов Н.Ф., Щетин В.В. Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка, с азометинами или азинами // Журнал общей химии. 2005. Т. 75, вып. 4. С. 629–631.
2. Щетин В.В., Мелехин В.С., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклобутан- и 1-бромциклопентанкарбоновых кислот и цинка, с основаниями Шиффа // Журнал органической химии. 2007. Т. 43, вып. 11. С. 1637–1639.
3. Singh G. S., D'hooghe M., De Kimpe N. Synthesis and reactivity of spiro-fused β -lactams // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 1989–2012.
4. Benfatti F., Cardillo G., Gentilucci L., Tolomelli A. Synthesis and biological evaluation of unprecedented classes of spiro- β -lactams and azido- β -lactams as acyl-CoA:cholesterol acyltransferase inhibitors // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2007. Vol. 17, № 7. P. 1946–1950.
5. Singh G. S., Siddiqui N., Husain A. Antibacterial and antifungal activities of spiroazetidinones // Indian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2001. P. 253–255.
6. Turos E., Long T.E., Heldreth B., et al. N-Thiolated β -lactams: A new family of anti-Bacillus agents // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2006. Vol. 16, № 8. P. 2084–2090.
7. Сидоров К. К. Токсикология новых промышленных химических веществ. М.: Медицина, 1973. Вып. 3. С. 47–51.
8. Eddy N. B., Leimbach D. J. Synthetic analgesics. II. Dithienylbutenyl- and dithienylbutylamines // Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics. 1953. Vol. 107. P. 385–393.
9. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. // М., 2005. 839 с.
10. Прозоровский В. Б. Практическое пособие по ускоренному определению среднеэффективных доз и концентраций биологически активных веществ. // СПб.: НПП – Наука, 1992. С. 81–106.
11. Бельский М. Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медгиз, 1963. 146 с.

References

1. Kirillov, N.F. and Shchepin, V.V. (2005), "Reaction with azomethines or azines of Reformatsky reagents prepared from methyl 1-bromocycloalkanoates and zinc", *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 75, no. 4, pp. 590–592.
2. Shchepin, V. V., Melekhin, V.S., and Kirillov, N.F. (2007), "Reformatsky reaction of methyl 1-bromocyclobutane- and 1-bromocycloheptanecarboxylates with Schiff bases", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 11, pp. 1632–1634.
3. Singh, G. S., D'hooghe, M., De Kimpe, N. (2011), "Synthesis and reactivity of spiro-fused β -lactams", *Tetrahedron*, vol. 67, pp. 1989–2012.
4. Benfatti, F., Cardillo, G., Gentilucci, L., Tolomelli, A. (2007), "Synthesis and biological evaluation of unprecedented classes of spiro- β -lactams and azido- β -lactams as acyl-CoA:cholesterol acyltransferase inhibitors", *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, vol. 17, no. 7, pp. 1946–1950.
5. Singh, G. S., Siddiqui, N., Husain, A. (2001), "Antibacterial and antifungal activities of spiroazetidinones", *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, pp. 253–255.
6. Turos, E., Long, T.E., Heldreth, B., Leslie, J.M., Reddy, G.S.K., Wang, Y., Coates, C., Konaklieva, M., Dicky, S., Lim, D.V., Alonso, E., Gonzalez, J. (2006), "N-Thiolated β -lactams: A new family of anti-Bacillus agents", *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, vol. 16, no. 8, pp. 2084–2090.
7. Sidorov, K. K. (1973), *Toksikologiya novikh promishlennikh himicheskikh veshchestv* [Toxicology of New Industrial Chemicals], Meditsina, Moscow, Russia, no. 3, pp. 47–51.
8. Eddy, N. B. and Leimbach, D. J. (1953), "Synthetic analgesics. II. Dithienylbutenyl- and dithienylbutylamines," *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, vol. 107, pp. 385–393.
9. *Rukovodstvo po eksperimentalnomu (do-clinicheskomu) izucheniiu novikh farmakologicheskikh veshchestv* [Handbook for Experimental (Preclinical) New Drug Trials] (2005), Moscow, Russia.
10. Prozorovskij, V. B. (1992), *Prakticheskoe posobie po uskorenному opredeleniyu sredneeffektivnykh doz i koncentracij biologicheskikh aktivnykh veshchestv* [Practical Aide for Rapid Determination of Mean Effective Doses and Concentrations of Biologically Active Compounds], NPP – Nauka, St. Petersburg, Russia, pp. 81–106.
11. Belenkij, M. L. (1963), *Elementi kolichestvennoj ocenki farmakologicheskogo effekta* [Elements of Quantitative Assessment of Pharmacological Effects], Medgiz, Leningrad, Russia.

Об авторах

Никифорова Елена Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
органической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Кириллов Николай Федорович,
кандидат химических наук, доцент кафедры
органической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kirillov@psu.ru

Махмудов Рамиз Рагирович,
кандидат фармацевтических наук, доцент
Заведующий Научно-исследовательской лабора-
торией биологически активных соединений
ПГНИУ
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
bav@psu.ru
Старший научный сотрудник лаборатории иссле-
дования метаболизма и фармакокинетики ФГУН
«Федеральный научный центр медико-
профилактических технологий управления рис-
ками здоровью населения»
614045, г. Пермь, ул. Монастырская, 82
bav@fcrisk.ru

Байбародских Даниил Владимирович,
ассистент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной безопас-
ности
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
daniil.bay@gmail.com

About the authors

Nikiforova Elena Alexandrovna
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Kirillov Nikolay Fedorovich
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
kirillov@psu.ru

Makhmudov Ramiz Ragirovich
candidate of pharmacology, associate professor
The head of the Research Laboratory of Biologically
Active Compounds of PSU
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
bav@psu.ru
Senior Research Fellow of Metabolism and Pharma-
cokinetics Research Laboratory
FBSI «Federal Scientific Center for Medical and
Preventive Health Risk Management Technologies»
614045, 82, Monastyrskaja St., Perm, Russia
bav@fcrisk.ru

Baibarodskikh Daniil Vladimirovich,
Assistant of Inorganic Chemistry,
Chemical Technology and Technosphere Safety
Dept.
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
daniil.bay@gmail.com

Информация для цитирования

Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., и др. Синтез и анальгетическая актив-
ность 2-арил-3-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-онов // Вестник Пермского уни-
верситета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 81–88. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-81-88.
Nikiforova E.A., Kirillov N.F., Makhmudov R.R., i dr. Sintez i analgeticheskaia aktiv-nost 2-aril-3-
(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-2-azaspiro[3.5]nonan-1-onov [Synthesys and analgesic activity of 2-aryl-3-
(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-2-azaspiro[3.5]nonan-1-ones] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimi-
ya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 81–88 (in Russ.).
DOI:10.17072/2223-1838-2019-1-81-88.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ СТАТЕЙ В ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ХИМИЯ»

В журнале «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Журнал публикует представленные в редакцию на русском и английском языках актуальные исследовательские работы, выполненные с применением современных методов, отвечающие профилю журнала, обладающие несомненной новизной, имеющие прикладное значение и теоретическое обоснование.

Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования, лицензионный договор, подписанный всеми авторами, список трех потенциальных рецензентов (Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, место работы, должность, электронная почта). Образец договора размещен на сайте press.psu.ru в разделе Вестник Пермского университета. Серия Химия – О нас – Отправка статей.

В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Заглавие статьи должно полностью отражать ее содержание. Статьи должны быть тщательно отредактированы. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки **Введение, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение/выводы**.

Статьи и сопроводительные документы представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала press.psu.ru, а также направляются на адрес редакции в печатном виде.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются!

ОФОРМЛЕНИЕ СТАТЬИ

Статья должна быть отпечатана на компьютере в текстовом редакторе Microsoft Word версии 2007 или ниже. Формулы набираются в редакторе Microsoft Equation версии 3.0 или ниже.

Размер страницы, используемый для написания статьи, – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см. Не допускается заполнения колонтитулов – они должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт.

Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полуторный. Обязательно нужно поставить автоматическую расстановку переносов.

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву О, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробелов), напр.: 12–15.

В материалах должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), и относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать используемые программы. При названии соединений следует использовать терминологию ИЮПАК. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше 1. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, названия рисунков – прямым светлым шрифтом, на один кегль меньше (10 пт).

В начале статьи слева курсивом набирается УДК, под индексом УДК полужирным шрифтом И.О. Фамилия авторов, следующей строкой – название организации (места работы), город, страна.

Заглавие статьи набирается прописными (большими) буквами полужирным шрифтом и форматировается по центру. Под этой информацией помещается аннотация статьи на русском языке, набранная светлым курсивом. После текста аннотации следует указать 4–6 ключевых слов (словосочетаний), характеризующих проблематику статьи (набрав их светлым прямым шрифтом).

Сразу после русского текста титульные данные на английском языке. Далее следует текст статьи.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

УДК 542.8

Е.Н. Аликина, О.Ю. Александрова, П.М. Староверова, Э.С. Заплата

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО (III) – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследовано комплексообразование ионов железа (III) с салициловой кислотой и дифенилгуанидином в водно-органических растворах. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения железа. Различными методами установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях.

Ключевые слова: салициловая кислота; дифенилгуанидин; комплексные соединения железа (III); водно-органические растворы.

E.N. Alikina, O.Yu. Aleksandrova, P.M. Staroverova, E.S. Zaplatina

Perm State University, Perm, Russia

THE INVESTIGATION OF COMPLEXATION IN THE SYSTEM IRON (III) – SALICYLIC ACID – DIPHENYLGUANIDINE IN WATER-ACETONE AND WATER-ETHANOL SOLUTIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

The complexation of iron (III) with salicylic acid and diphenylguanidine in an aqueous-organic solutions was investigated. The optimal conditions for the spectrophotometric determination of iron were found. The ratio of components in complex compounds were defined by various methods.

Keywords: salicylic acid; diphenylguanidine; complex compounds of iron (III); aqueous-organic solutions.

ОФОРМЛЕНИЕ БИБЛИОГРАФИЧЕСКОГО СПИСКА

Библиографический список должен быть расположен в порядке цитирования. В тексте статей указание на источник, помещенный в библиографическом списке, осуществляется следующим образом: в квадратных скобках указываются номер источника из библиографического списка. Например: [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в библиографическом списке оформляются в соответствии с ГОСТом Р 7.0.5–2008.

Примеры:

1. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1972. С. 52.
2. Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A. et al. Organic Analysis. New York, 1953. Vol. 1. P. 127.
3. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.

4. *Неводные растворители* / под ред. Т. Ваддингтона. М.: Химия, 1971. 369 с.
5. *Стрижов Н.К., Тюрина Л.В.* Экстракция металлов// Журнал органической химии. 1980. Т. 50, вып. 5. С. 1143–1147.

Сразу после библиографического списка размещается переводной пристатейный список литературы (**References**), оформленный в соответствии со стандартом Harvard (образец доступен на сайте ПГНИУ www.psu.ru в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы).

Пример:

References

1. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E.(2015), "Perm Liquid Extraction School: Formation and Development, *Bulletin of Perm Science Centre*, no. 3, pp. 51–60. (In Russ.).
2. *Diantipirilmetan i ego gomologi kak analiticheskie reagenty. Uchenye zapiski Permskogo universiteta* [Diantipyrilmethane and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974) Perm, SU. (In Russ.)
3. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2015), "Phase and extraction equilibrium in aqueous systems with stratified proteolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 70, no. 6. pp. 563–576. (In Russ.).
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Gel Extraction by surfactants", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).

После библиографических списков размещаются сведения об авторах статьи, содержащие следующие данные: Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, адрес, контактные телефон и(или) адрес электронной почты на русском и английском языках.

Пример:

Об авторах

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru

Александрова Ольга Юрьевна,
студент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
Candidate of Chemistry, Associate Professor of the
Department of Analytical Chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
alikina-en@yandex.ru

Aleksandrova Ol'ga Jur'evna,
Student,
Perm State University.
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 9 (2019)

Выпуск 1

Редактор *Е.В. Шумилова*

Корректор *В.Е. Пирожкова*

Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*

Онлайн-редакция *А.М. Елохов*

Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-65-19;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 15.03.2019. Выход в свет

Формат 60x84 $\frac{1}{8}$. Усл. печ. л. 10,69. Тираж 500 экз. Заказ



Издательский центр

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Подписной индекс журнала в каталоге «Пресса России» 41026

Распространяется бесплатно и по подписке